

# **Untersuchungen zur Existenz von verzweigtbindigen Schwefelatomen**

Inaugural-Dissertation  
zur Erlangung der Doktorwürde  
der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Philipps-Universität  
Marburg/Lahn

vorgelegt von

**Horst Siegel**

aus Nieder-Ullersdorf/Kreis Grulich

Marburg 1966

Fotodruck von Erich Mauersberger in Marburg



# **Untersuchungen zur Existenz von verzweigtbindigen Schwefelatomen**

Inaugural-Dissertation  
zur Erlangung der Doktorwürde  
der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Philipps-Universität  
Marburg/Lahn

vorgelegt von

**Horst Siegel**

aus Nieder-Ullersdorf/Kreis Grulich

Marburg 1966

Fotodruck von Erich Mauersberger in Marburg



Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der  
Philipps-Universität Marburg/Lahn als Disser-  
tation angenommen am 9.2.1966.

Tag der mündlichen Prüfung am 26.2.1966.  
Berichterstatter: Prof. Dr. M. Schmidt,  
Mitberichterstatter: Prof. Dr. C. Mahr.

Meinen lieben Eltern



Digitized by the Internet Archive  
in 2026

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von August 1964 bis Dezember 1965 im Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg/Lahn unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Max Schmidt durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. Max Schmidt,

möchte ich für die mir jederzeit gewährte, freundliche Unterstützung recht herzlich danken.



## Inhaltsverzeichnis

|                                                                                                                | Seite |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| A. Aufgabenstellung .....                                                                                      | 1     |
| =====                                                                                                          |       |
| B. Beschreibung der Ergebnisse .....                                                                           | 2     |
| =====                                                                                                          |       |
| I. <u>Allgemeines und Literatur</u> .....                                                                      | 2     |
| 1. Ältere Arbeiten .....                                                                                       | 2     |
| 2. Neuere Arbeiten .....                                                                                       | 4     |
| 3. Allgemeine Überlegungen .....                                                                               | 6     |
| II. <u>Eigene Arbeiten</u> .....                                                                               | 8     |
| 1. Versuche zur Darstellung von<br>Thiosulfoxiden .....                                                        | 8     |
| a) aus Sulfoxiden durch Ersatz des<br>O- gegen das S-Atom .....                                                | 9     |
| b) durch Kondensation von Sulfoxiden<br>mit $H_2S$ .....                                                       | 10    |
| c) durch Sulfurierung von Thioäthern<br>mit $H_2S_2$ -.....                                                    | 12    |
| d) aus den Dihalogeniden von<br>Thioäthern .....                                                               | 16    |
| 2. Versuche zur Darstellung von Schwefel-<br>verbindungen mit einem vierbindigem<br>Schwefelatom .....         | 21    |
| a) durch Kondensation von Sulfoxiden<br>mit Mercaptanen und Thiophenolen                                       | 21    |
| b) aus den Dihalogeniden von Thio-<br>äthern .....                                                             | 22    |
| 3. Bromsulfoniumbromid als Bromierungs-<br>mittel für organische Verbindungen ..                               | 25    |
| a) Bromierung von Phenolen .....                                                                               | 25    |
| b) Bromierung von Aminen .....                                                                                 | 28    |
| 4. Versuche zur Verwendung der Chloran-<br>lagerungsverbindungen der Thioäther<br>als Chlorierungsmittel ..... | 33    |

|                                                                            | Seite |
|----------------------------------------------------------------------------|-------|
| C. Beschreibung der Versuche .....                                         | 35    |
| =====                                                                      |       |
| <u>I. Allgemeine Analysenmethoden</u> .....                                | 35    |
| 1. Schwefel .....                                                          | 35    |
| 2. Halogen .....                                                           | 35    |
| 3. Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff ..                                 | 36    |
| <u>II. Praktische Ausführungen</u> .....                                   | 36    |
| 1. Versuche zur Darstellung von<br>Thiosulfoxiden .....                    | 36    |
| 2. Versuche zur Darstellung von<br>vierbindigen Schwefelverbindungen ..... | 48    |
| 3. Bromierung von organischen Verbindungen                                 | 54    |
| 4. Chlorierung von Phenol .....                                            | 67    |
| D. Zusammenfassung .....                                                   | 68    |
| =====                                                                      |       |
| E. Literaturverzeichnis .....                                              | 72    |
| =====                                                                      |       |

## A. Aufgabenstellung

=====

Die Frage, ob in Schwefelketten Verzweigungen an Schwefelatomen auftreten können oder nicht, war lange Zeit umstritten und ist noch immer nicht endgültig geklärt. Nach der derzeitigen allgemeinen Vorstellung treten solche Verzweigungen nur im instabilen Übergangszustand beim elektrophilen Angriff auf Schwefel-Schwefel-Bindungen auf.

Nachdem in jüngster Zeit in der Literatur Beispiele von "verzweigten Schwefelatomen" beschrieben wurden, schien es zweckmässig, das Problem solcher Verzweigungen erneut zu untersuchen. Als erster Schritt im Rahmen eines grösseren Arbeitsprogrammes mit diesem Ziel sollte in vorliegender Arbeit untersucht werden, ob ein Brückenschwefelatom in Thioäthern mit Schwefel oxydiert werden kann. Wenn auch von vornherein wenig Aussicht bestand, die formal bei dieser Oxydation zu erwartenden "Thiosulfoxide" als stabile Verbindungen zu isolieren, so waren diese Untersuchungen doch als Grundlage für weitere Arbeiten zur Einführung von Verzweigungen an Schwefelatomen notwendig.

Im folgenden wird das Ergebnis dieser ersten Untersuchungen beschrieben.

## B. Beschreibung der Ergebnisse =====

### I. Allgemeines und Literatur

#### 1. Ältere Arbeiten -----

Heute weiss man, dass die "Polyschwefelwasserstoffe" aus unverzweigten, gewinkelten Schwefelketten aufgebaut sind<sup>1</sup>. Das gleiche gilt für alle anorganischen und organischen Derivate dieser - in Analogie zu den Alkanen - Sulfane genannten Verbindungsklasse.

Diese Erkenntnis ist erst recht neu. Früher wurden solche Verbindungen häufig mit Verzweigungen an Schwefelatomen formuliert. Dementsprechend wurden teilweise auch Isomeriebeziehungen angenommen, wie etwa zur Deutung der Thermochromie von Diphenyldisulfid<sup>2</sup> nach



Bereits 1925 hat Lecher<sup>3</sup> diese Deutung allerdings wieder in Frage gestellt.

Auch die freien Sulfane selbst wurden bis zum Beginn der grundlegenden Arbeiten Fehers Anfang des letzten Krieges häufig noch mit Verzweigungen formuliert, obwohl bereits Blanksma<sup>4</sup> für das Disulfan,  $\text{H}_2\text{S}_2$ , eine unverzweigte Struktur vorgeschlagen hat.

Er stützt diese Annahme auf die Farbvertiefung bei

steigender Substitution von H durch S-H, also in der Reihe  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{S}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}_3$  usw. und auf den Übergang von Trisulfan in Disulfan beim Erhitzen.

Weiter wurde die Kettenformel von Holmgreen<sup>5</sup> durch die Tatsache gestützt, dass Dimethyldisulfid durch Oxydation von Methylmerkaptan entsteht.

Die Kettentheorie bedeutet natürlich im Falle des Disulfan die volle Analogie zur Konstitution des  $\text{H}_2\text{O}_2$ , welche experimentell durch Vodenow<sup>6</sup> durch das Verhalten von Disulfan bei verschiedenen chemischen Umsetzungen wahrscheinlich gemacht wurde.

Auch die physikalischen Konstanten von  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{H}_2\text{S}_2$  einerseits und  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{H}_2\text{O}_2$  andererseits weisen zueinander die gleiche Beziehung auf.

Das Ramanspektrum des sorgfältig gereinigten  $\text{H}_2\text{S}_2$  entspricht vollkommen dem des  $\text{H}_2\text{O}_2$  und ist nur durch die Annahme einer hauptvalenzmässigen Bindung der Schwefelatome untereinander zu deuten.

Eingehende chemische und physikalische Untersuchungen<sup>7</sup> an Sulfanen, Alkalisulfanen, Dialkyl- und Diarylsulfanen haben ferner ergeben, dass diese Stoffe kettenförmige Struktur mit hauptvalenzmässiger Bindung der Schwefelatome besitzen.

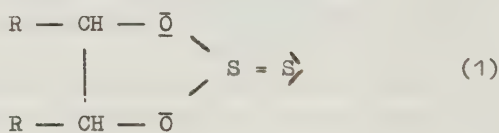
Der Schwefel besitzt demnach eine dem Kohlenstoff ähnliche Fähigkeit zur Bildung längerer Kettenmoleküle. Dies ist energetisch betrachtet gut verständlich, da die Bindungsenergie<sup>8</sup> der "S-S-Einfachbindung" etwa 64 kcal/Mol beträgt im Vergleich zur C-C-Einfachbindung mit rund 57 kcal/Mol.

## 2. Neuere Arbeiten

---

In jüngster Zeit sind Verbindungen bekannt geworden, bei denen die Autoren annehmen, dass es sich dabei um verzweigtbindige Schwefelverbindungen handelt.

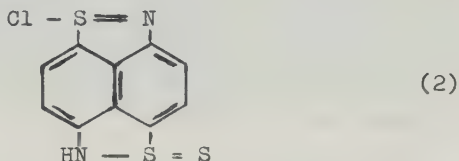
So konnte Thompson<sup>9</sup> Verbindungen isolieren, in denen ein "verzweigtgebundenes Schwefelatom" vorzuliegen scheint. Diese als Thiosulfite (1) bezeichneten Verbindungen können als cyclische Thioschwefligsäureester betrachtet werden. Die endgültige Klärung, ob das Schwefelatom (a) verzweigtbindig ist, oder ob es sich um einen bisher unbekannten 6-Ring handelt, steht aber noch aus.



Selbst wenn die Verbindungen vom Typ (1) die angegebene Struktur besitzen, halten wir die Überschrift dieser Kurzmitteilung (".... branched bonded sulfur atom") für irreführend. Das eigentliche Problem der Verzweigung an Schwefelatomen besteht darin, die Verzweigung an einem Schwefelatom vorzunehmen, das in eine Schwefelkette eingebaut ist, d.h., mit zwei weiteren Schwefelatomen verbunden ist. Die von Thompson gefundene Verzweigung liegt ja bereits im Thiosulfat und seinen Derivaten (Sulfandisulfonate, Bunte-Salz, usw.) vor. Sie können das Problem nicht lösen.

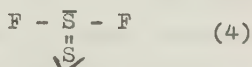
Interessanter für unser Problem ist die von Ried<sup>10</sup>

beschriebene Verbindung (2) mit einem "verzweigt-bindigem Schwefelatom". Er erhält sie bei der Umsetzung des betreffenden Diamins mit Dichlorsulfan.



Nach unseren bisherigen Erfahrungen, die sich allerdings nicht auf die Nacharbeitung dieser Verbindung stützen, erscheint uns die angegebene Struktur (2) recht unwahrscheinlich.

Laut Seel<sup>11</sup> ist eine Umwandlung von Difluordisulfan (3) in das isomere Thiouthionylfluorid (4) bei Temperaturerhöhung zu beobachten. Es liegt bei Zimmertemperatur vorwiegend in der Form (4) vor. Der Nachweis für das Vorliegen von (4) ist durch die Aufnahme des Mikrowellen<sup>12</sup>-, Ultrarot<sup>13</sup>- und des F<sup>19</sup>-NMR-spektrums<sup>11</sup> gelungen.



In diesem Fall ist die Verzweigung sicher nachgewiesen. Das extrem elektronegative Fluor spielt dabei ohne Zweifel die entscheidende Rolle (SF<sub>4</sub> ist ja, im Gegensatz zu SCl<sub>4</sub>, ebenfalls recht beständig). Eine ähnliche Isomerie wie für F<sub>2</sub>S<sub>2</sub> wird schon lange für S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gefordert, konnte aber nie experimentell nachgewiesen werden.

### 3. Allgemeine Überlegungen

-----

Nach M. Schmidt<sup>14</sup> sollte für die Formulierung für den "zweibindigen" Schwefel in Schwefelketten gelten, dass sich bei einer Schalenerweiterung zwangsläufig Mehrfachbindungsanteile zwischen den Schwefelatomen ergeben müssten.

Diese Formulierung basiert auf der von Pauling<sup>15</sup> ausgesprochenen Vorstellung, nach der in ketten- und ringförmigen Schwefel-Schwefel-Bindungen reine  $\delta$ -Bindungen zwischen p-Elektronen vorliegen.

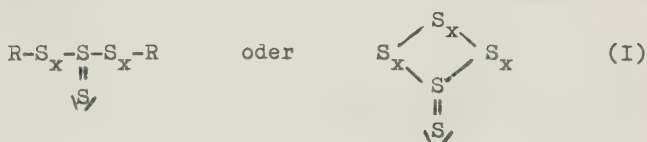
Jedes Schwefelatom besitzt demnach noch zwei freie Elektronenpaare, von denen eines (p) sich auf den  $90^\circ$ -Achsen befindet, das andere (s) sphärisch um den Schwefel-Kern verteilt ist. Der Interplanar (Dihedral) -Winkel in spannungsfreien, offenkettigen Polysulfiden beträgt somit  $90^\circ$ . Bei dieser Stellung ist die gegenseitige Abstossung der freien  $p_z$ -Elektronenpaare der Schwefelatome am geringsten, und es ist eine Wechselwirkung dieser Elektronenpaare mit den freien d-Niveaus der Nachbarschwefelatome möglich, wodurch die Schwefel-Schwefel-Bindung den Charakter einer partiellen Doppelbindung erhält ( $p\pi d\pi$ ). Die Rotationshemmung der S-S-Bindung, d.h., die Energie, die aufgewendet werden muss um den Interplanar-Winkel von  $90^\circ$  auf  $0^\circ$  zu verkleinern, wurde mit  $3-14$  kcal/Mol bestimmt.<sup>16, 17</sup>

Danach besitzt das Schwefelatom nicht nur die Möglichkeit, sondern zeigt vielmehr ein starkes Bestreben, durch Einbeziehung seiner d-Bahnen die "Achterschale" zu überschreiten. Es führt bei den

mannigfachen Verbindungsbildungen des Elementes mit sich selbst dazu, dass die S-S-Bindung in der Regel keine einfache  $\sigma$ -Bindung (mit zwei freien Elektronenpaaren an jedem "zweibindigen" Schwefelatom) ist, sondern sie verdankt ihre Stabilität vielmehr einer Wechselwirkung der freien Elektronenpaare mit unbesetzten d-Orbitalen der Nachbaratome.

Aus diesem Grunde sollte es ausser in kurzlebigen Übergangsstadien keine beständigen Verzweigungen in der Schwefelkette geben.

In diesem Zusammenhang scheint es interessant zu klären, ob Schwefelverbindungen darstellbar sind, in denen ein Schwefelatom in einer Schwefelkette verzweigt gebunden ist, etwa in der Form der allgemeinen Formel (I).

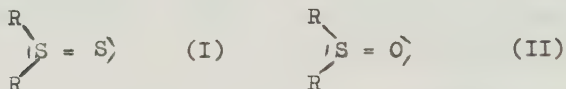


Wie bereits in der Aufgabenstellung ausgeführt, sollte vor der Inangriffnahme dieses Problems versucht werden, das Brückenatom in Thioäthern an ein weiteres Schwefelatom zu binden.

## II. Eigene Arbeiten

### 1. Versuche zur Darstellung von "Thiosulfoxiden"

Als Thiosulfoxide (I) sollen bisher unbekannte Verbindungen bezeichnet werden, die sich von den Sulfoxiden (II) durch Ersatz des Sauerstoffatoms durch ein Schwefelatom unterscheiden.



Während man längere Zeit in Anlehnung an die Aminoxide die Sulfoxide mit einer koordinativen Bindung formuliert hat, versucht man in jüngster Zeit durch die Annahme einer besonderen  $p_{\pi}-d_{\pi}$ -Doppelbindungsart die Abweichungen von der "normalen" Doppelbindung zu erklären.

Danach wird bei den Sulfoxiden (II) das Atomgerüst in völliger Analogie zum  $\text{NH}_3$  durch drei  $\sigma$ -Bindungen aufgebaut. Das Schwefelatom benutzt drei der sechs Valenzelektronen seines "promovierten" Valenzzustandes  $(3s)^2 (3p)^3 (3d)^1$  zur Bildung von 3  $p-\sigma$ -Bastardbindungen. Das freie Elektronenpaar besteht aus den beiden  $3s$  Elektronen, während das sechste Valenzelektron auf der  $3d$  Bahn die  $\pi$ -Bindung mit dem Sauerstoff besorgt.

Dieses Modell führt zu den gleichen Aussagen über die sterische Anordnung wie das der semipolaren Bindung (z.B. optische Aktivität bei unsymmetrisch substituierten Sulfoxiden). Ebenso stimmen alle anderen Eigenschaften (Bindungslängen<sup>18</sup>, Doppelbin-

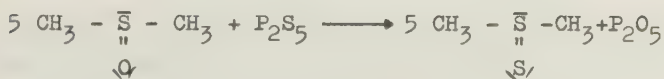
dungsfrequenz des Infrarotspektrums<sup>19</sup> und kennzeichnende Konjugationseffekte im Ultraviolett-spektrum<sup>20</sup>) dieser Verbindungsklasse mit dem angegebenen Doppelbindungsmodell überein.

Die grosse Beständigkeit ist sicher durch die bekannt günstige Rückbindungsmöglichkeit des stark elektronegativen Sauerstoffs in die freien d-Bahnen des Schwefels bedingt, die bei einem viel grösseren Schwefelatom als Liganden drastisch vermindert sein wird. Damit ist eine grosse Beständigkeit von Thiosulfoxiden wohl nicht zu erwarten, falls sie überhaupt existieren können. Trotzdem sollte ihre Synthese aus prinzipiellen Gründen versucht werden.

a) Aus Sulfoxiden durch Ersatz von Sauerstoff durch Schwefel

Reaktionen, bei denen ein Sauerstoffatom durch ein Schwefelatom ersetzt wird, sind in grosser Zahl bekannt. Nach Schrauzer<sup>21</sup> ist es zum Beispiel möglich, Acyloine in inertem Lösungsmittel (z.B. Toluol) mit  $(P_2S_5)_2$  zu Dithioacyloinen umzusetzen.

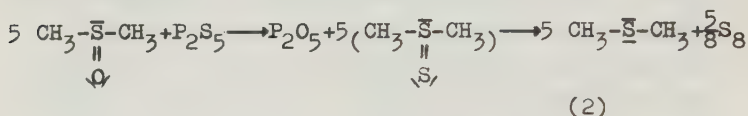
Daher wurde versucht, aus Dimethylsulfoxid durch Umsetzung mit  $(P_2S_5)_2$  in verschiedenen Lösungsmitteln (Benzol, Toluol) gemäss Gleichung (1) Dimethylthio-sulfoxid zu erhalten.



Dabei entstand Dimethylsulfid und ein mit Schwefel

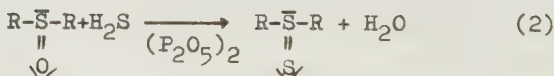
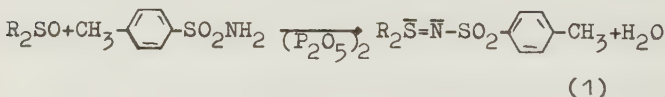
verunreinigtes Gemisch von  $P_4S_{10}$  und  $P_4O_{10}$ .

Diese quantitative Umwandlung von Dimethylsulfoxid in Dimethylsulfid kann durch die intermediäre Bildung des gesuchten Thiosulfoxid gedeutet werden, dessen Unbeständigkeit den Reaktionsablauf (2) erklären würde.



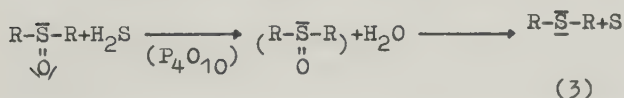
#### b) Durch Kondensation von Sulfoxid mit H<sub>2</sub>S

In Analogie zur Darstellung von Sulfiminen<sup>22</sup>, die aus den Sulfoxiden durch Kondensation mit p-Toluylsulfonamid in Gegenwart von  $P_4O_{10}$  gemäss der Gleichung (1) erhalten werden, wurde versucht, flüssigen Schwefelwasserstoff auf Dimethylsulfoxid in Anwesenheit von Phosphorpentoxid einwirken zu lassen, wobei sich nach Gl. (2) das entsprechende Thiosulfoxid bilden sollte.



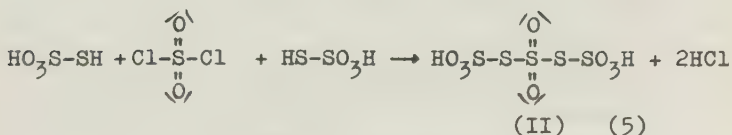
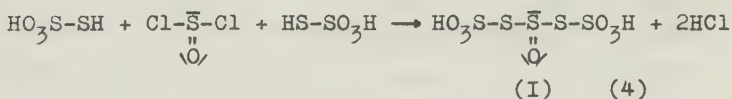
Wie mit grosser Wahrscheinlichkeit zu erwarten war, konnten nur die Produkte einer Redoxreaktion, nämlich Dimethylsulfid und elementarer Schwefel - das

mitentstehende Wasser wurde vom Phosphorpentoxid gebunden - erfasst werden. Auch diese an sich bekannte Oxydationswirkung von Sulfoxiden gegenüber Schwefelwasserstoff kann vielleicht über das intermediär gebildete, aber unbeständige Thio-sulfoxid gedeutet werden.



Der Umsetzungsverlauf ist insofern von Interesse, als Dimethylsulfoxid gegenüber Schwefelwasserstoff als Oxydationsmittel auftritt und so einen gewissen Zusammenhang mit der Oxydation von Thio-schwefelsäure mit Thionylchlorid, bzw. Sulfurylchlorid erkennen lässt<sup>23</sup>.

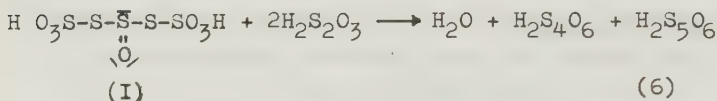
Thionylchlorid bzw Sulfurylchlorid reagieren mit Sulfanmonosulfonsäure unter HCl-Entwicklung und Ausbildung einer S-S-Bindung nach Gleichung (4,5).



Die danach zu erwartenden Reaktionsprodukte (I) und (II) können unter gewöhnlichen Bedingungen nach der heutigen Theorie<sup>14</sup> allerdings nicht beständig sein,

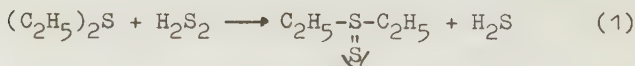
da die S-S-Bindung keine einfach  $\sigma$ -Bindung ist, sondern ihre Stabilität der Wechselwirkung der "freien" Elektronenpaare mit den unbesetzten d-Bahnen der Nachbaratome verdankt. Solche als unbeständig geforderte Verzweigungen liegen aber in den Verbindungen (I) und (II) vor.

So reagiert (I) mit Thioschwefelsäure als Oxydationsmittel weiter nach der Summengleichung (6).

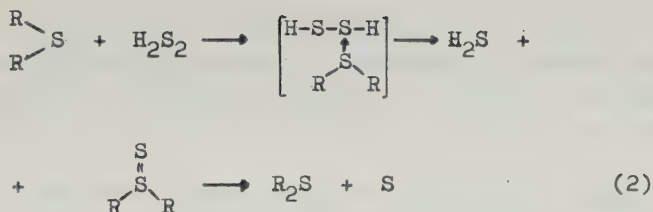


### c) Durch Sulfurierung von Thioäthern mit $\text{H}_2\text{S}_2$

In Anlehnung zur Darstellung der Sulfoxide durch Oxydation der Thioäther mit  $\text{H}_2\text{O}_2$ <sup>24</sup>, sollte geprüft werden, ob nicht  $\text{H}_2\text{S}_2$  entsprechend als Sulfurierungsmittel dienen könnte. Der zu erwartende Reaktionsverlauf sollte bei der Umsetzung von Diäthylsulfid mit Disulfan der Gleichung (1) entsprechen.



In Wirklichkeit war eine recht rasche Zersetzung des Disulfans durch die Anwesenheit des Thiäthers zu beobachten, wobei neben Schwefelwasserstoff nur Schwefel und Diäthylsulfid erhalten wurde. Ein erhofftes Thiosulfoxid kann nur als intermediäre Form angenommen werden (Gl. 2).



Der Versuch zur Erfassung der Geschwindigkeit des Disulfanzerfalls zeigte eine interessante Tatsache. Bei 25° C ausgeführte Versuche lassen erkennen, dass Disulfan in Abhängigkeit von einer Beigabe an Thioäther, Äther oder Schwefelkohlenstoff eine verschieden rasche Zersetzung zeigt. Danach erfolgt die Zersetzung bei Zugabe von Thioäther bedeutend rascher als bei Zugabe von Äther, während die Disulfanzerersetzung in Schwefelkohlenstoff verhältnismässig langsam abläuft.

Aus diesem Versuch konnte folgende Schlussfolgerung gezogen werden:

Bei der Umwandlung der S<sub>8</sub>-Ringe in hochmolekulare Ringe bleibt die Zahl der Bindungen konstant. Energetisch gesehen ändert sich nicht viel, da die Beweglichkeit der Schwefelatome in höhergliedrigen Ringen grösser als im Achtring ist, wächst die Entropie<sup>25</sup>. Mit wachsender Temperatur verschiebt sich daher das Gleichgewicht immer mehr zugunsten der hochmolekularen Ringe.

Die Umwandlung der Schwefelringe kann aber auch durch katalytische Beeinflussung beschleunigt werden. So braucht zum Beispiel CS<sub>2</sub>-unlöslicher, hochmole-

kularer Schwefel nur einige Minuten mit einer wässrigen  $\text{Na}_2\text{S}$ -Lösung in Berührung zu stehen, um löslich zu werden. Die Ringe werden intermediär gespalten und umgewandelt.

Alle diese katalytischen Vorgänge können unter dem gemeinsamen Gesichtspunkt des nukleophilen Schwefelabbaus nach M. Schmidt<sup>14</sup> zusammengefasst werden. Als solche "nukleophile Agentien" müssen daher auch Äther und Thioäther betrachtet werden<sup>26</sup>.

Diäthylsulfid als Thioäther ist nach diesen Untersuchungen über die Stabilität des Disulfans gegenüber  $\text{H}_2\text{S}_2$  offensichtlich erheblich stärker nukleophil als sein Sauerstoffanalogon Diäthyläther. Der beobachtete, katalytische Disulfanzerfall wird von uns so gedeutet, dass das basische Brückenschwefelatome eines der beiden elektrophilen Schwefelatome der Kette angreift unter Ausbildung einer Verzweigung und Lösung der S-S-Bindung im Disulfan. Das intermediär dabei gebildete Thiosulfoxid zerfällt unter Rückbildung des Thioäthers und Bildung von elementarem Schwefel.

Abbildung (1), Seite 15, zeigt diesen drastischen Unterschied zwischen Diäthylsulfid und Diäthyläther sehr deutlich. Während nach drei Stunden vom Thioäther bereits 25 % des eingesetzten Sulfans zersetzt wurden, ist die durch Ätherzusatz bewirkte Zersetzung nicht stärker als der Selbstzerfall des  $\text{H}_2\text{S}_2$  in  $\text{CS}_2$  bei der eingesetzten Konzentration in Schwefelkohlenstoff (rund 5 % Zersetzung).

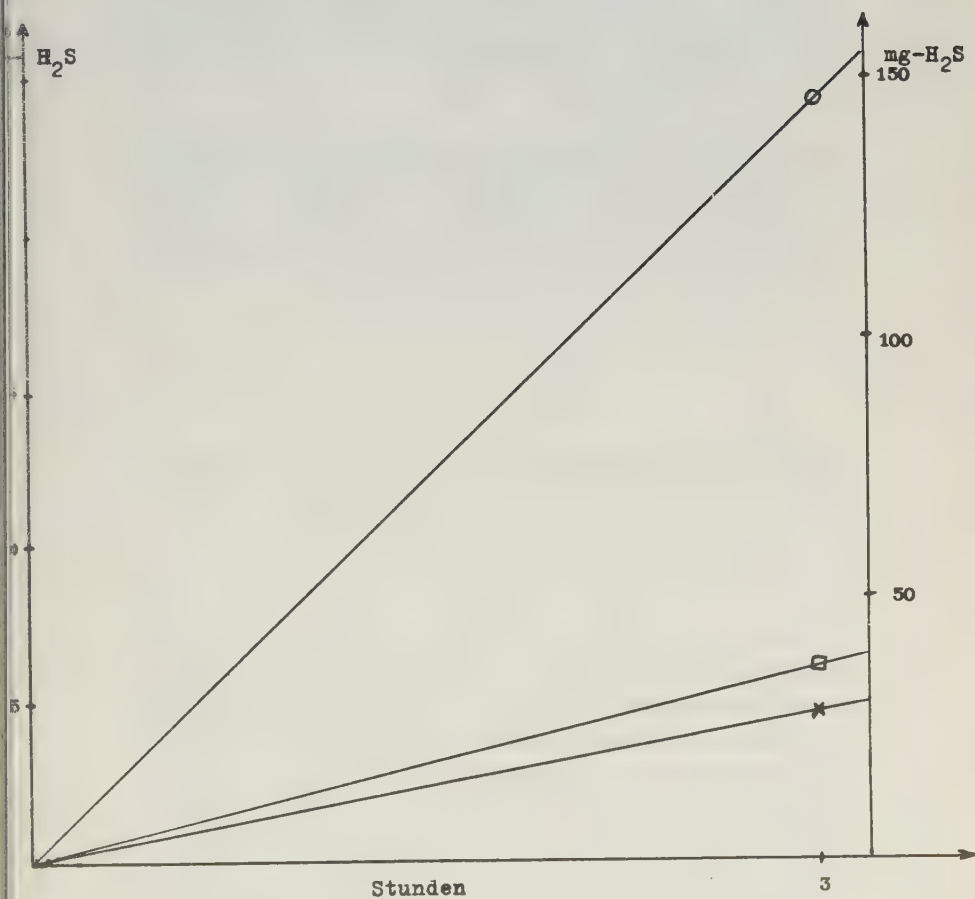
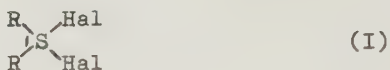


Abb. 1:  $H_2S$ -Entwicklung nach 3 Stunden aus  $H_2S_2$  in  $CS_2$  allein(x), aus  $H_2S_2$  in  $CS_2$  mit Diäthyläther(□) und  $H_2S_2$  in  $CS_2$  mit Diäthylsulfid(o) bei  $25^\circ C$ .

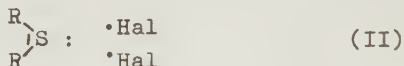
#### d) Aus den Dihalogeniden von Thioäthern

Halogenadditionen an Thioäther sind schon seit langem bekannt. Das Dibromid des Dimethylsulfids wurde erstmals 1865 von Cahours<sup>27</sup> und 1868 von Patein<sup>28</sup> beschrieben, jedoch erst von Hantzsch<sup>29</sup> in Äther als Lösungsmittel in reiner Form erhalten.

Dabei handelt es sich um eine Gruppe von Stoffen, die als Verbindungen von vierbindigem Schwefel angesprochen werden könnten. In der Schreibweise (I) sind die beiden Halogenatome anstelle des "semipolargebundenen" Sauerstoffs der Sulfoxide getreten.

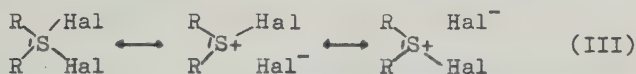


Zur Aufrechterhaltung des Oktettprinzips muss man eine Einelektronenbindung formulieren (II).



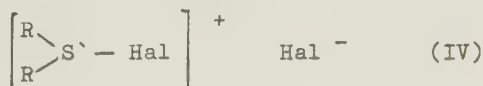
Formel (II) steht jedoch im Widerspruch zum Dublettprinzip nach dem die Atome untereinander durch Elektronenpaare verbunden sind. Deshalb führte Jensen<sup>30</sup> die erweiterte Vorstellung ein: Die beiden Halogenatome liegen in einem verschiedenen Bindungszustand vor. Unter Wahrung der Dublettregel soll eines der beiden Atome durch ein normales Elektronenpaar verbunden sein, das andere in Ionenbeziehung zum Zentralatom stehen. In diesem Falle besitzt jedes der beiden Atome ein Oktett. Um die Gleichwertigkeit der

Halogenatome zu erklären, muss man einen sehr leicht erfolgenden Bindungsaustausch annehmen (Formel III).



Zwischen den möglichen Elektronenstrukturen stellt sich eine Resonanz ein, d.h., es bildet sich ein mittlerer mesomerieartiger Bindungszustand aus, in dem die Halogenatome völlig gleichartig an das Zentralatom gebunden sind. Jedes Halogenatom wird also im Zeitmittel durch ein Elektron an das Zentralatom gebunden. Die Bindung wird in Wirklichkeit einmal durch ein Elektronenpaar, das andere Mal lediglich durch elektrostatische Anziehungskräfte erfolgen.

Der Erfolg der Oktetttheorie auf dem Gebiete der Stereochemie des Schwefels macht es verständlich, dass man oft diese Theorie als allgemein gültig für den Schwefel angesehen hat. Jedoch erscheint dies nicht ganz unbedenklich, da die äusserste Elektronenschale des Schwefels eine M-Schale ist und eine Überschreitung des Oktettprinzips deshalb nicht grundsätzlich ausgeschlossen ist. Wenn deshalb mehrere Forscher die klassische Formel (I) durch eine Oktettformel (IV) ersetzen, konnte dies als theoretisch nicht wohlbegründet angesehen werden.



So hat schon Jensen<sup>30</sup> mit Hilfe von Dipolmessungen eine Entscheidung über die Bindungsart der Halogen-

additionsverbindungen der 6. Gruppe des Periodensystems zu fällen versucht.

Gegen die reine Sulfoniumstruktur spricht der niedrige Schmelzpunkt und die teilweise gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln.

Die Struktur (II) mit Einelektronenbindung sollte ein kleines Dipolmoment haben, etwa in der Grössenordnung des  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1,9 D), für die Sulfoniumstrukturformel würde es sich jedoch zu etwa 10 Debye errechnen.

Jensen<sup>30</sup> jedoch konnte bei dem für die praktische Messung hinreichend beständigen Dibenzylsulfiddijodid ein Dipolmoment von 4,4 D messen. Das Dipolmoment ist somit recht gross, auf der anderen Seite aber so klein, dass danach die Möglichkeit der Formulierung nach (IV) als ausgeschlossen gelten dürfte.

Die aus den Dipolmessungen gezogenen Schlussfolgerungen scheinen allerdings nicht unbedingt beweiskräftig<sup>31</sup>, da das verwendete Lösungsmittel einerseits nur durch eine geringe Dielektrizitätskonstante gekennzeichnet ist, so dass der gelöste Stoff nur in wenig polarisierter Form vorliegt. So konnte Reid<sup>32</sup> einen Einfluss des Lösungsmittel auf die Struktur der Halogenanlagerungsverbindungen von Aminen feststellen. Andererseits neigen die von Jensen<sup>30</sup> benutzten Lösungsmittel (Benzol<sup>33</sup>, sowie Dioxan als cyklischer Äther) selbst zur Bildung von Anlagerungsverbindungen, so dass man mit der Einstellung eines Gleichgewichtes zwischen den Halogenanlagerungsverbindungen der beiden Teile rech-

nen muss, und es deshalb nicht gesagt ist, dass man tatsächlich das Dipolmoment der Thioätheradditionsverbindungen misst.

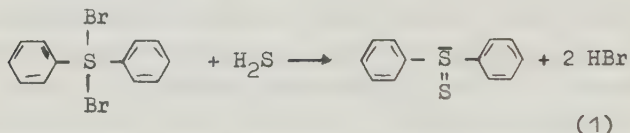
Nach Böhme<sup>31</sup> zeigen Leitfähigkeitsmessungen von Dimethylsulfiddibromid in flüssigem Schwefeldioxid, jedoch eine Leitfähigkeit von der Grössenordnung eines Sulfonium bzw. Ammoniumsalzes. Ferner gelang Böhme<sup>31</sup> in einer grundlegenden Arbeit mit Alkali- und Erdalkalisalzen in methanolischer Lösung ein Anionenaustausch und die Isolierung des Perchlorats, des Tetrafluorborats und des Nitrats.

Die Arbeit hatte den Gedanken, dass eine Sulfoniumstruktur vorliegen müsste, sobald die beiden Gruppen verschieden polarer Natur sind. Da in diesem Falle keine Resonanzmöglichkeit zwischen den möglichen Strukturen (III) mehr besteht, tritt eine Atomgruppe oder ein Atom bevorzugt als Anion in die Ionenbeziehung. Schliesslich gelang Meerwein<sup>34</sup> die Darstellung des Chlordimethylsulfoniumhexachloroantimonats über den Dimethylsulfid-Antimonpentachloridkomplex mit Hilfe von Chlor oder Sulfurylchlorid.

In Analogie zu Arbeiten von Klages<sup>35</sup> gelang Böhme<sup>36</sup> auch mit Hilfe von Diazomethan die Einschlebung einer Methylengruppe unter Bildung von Brommethyldialkylsulfoniumbromiden.

Die Schwefel-Halogen-Bindungen haben demnach einen höheren heteropolaren Charakter als die Kohlenstoff-Halogen-Bindungen, so dass eine gewisse Annäherung an die Formel (IV) besteht. Sie ist daher zum Verständnis des chemischen Verhaltens der Halogenanlagerungsverbindungen besonders gut geeignet.

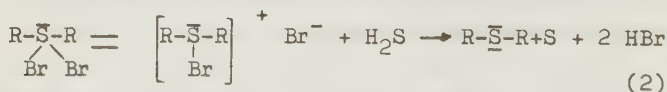
So wurde in Anlehnung zur Bildung von Sulfoxiden aus dem Dibromid versucht, durch Einwirkung von flüssigem  $\text{H}_2\text{S}$  auf das Diphenylsulfiddibromid einen Austausch der Halogenatome durch ein Schwefelatom gemäss der Gleichung (1)



zu erreichen. Tatsächlich jedoch entstand unter starker Bromwasserstoffentwicklung nur Diphenylsulfid, Schwefel und höhere Sulfane.

Da im Diphenylsulfid aufgrund der elektronenbeziehenden Wirkung der Phenylkerne das Schwefelatom weniger basisch als im Diäthylsulfid oder Dimethylsulfid ist, wurde auch versucht, über das Diäthyl- bzw. Dimethylsulfiddibromid zum entsprechenden Thiosulfoxid zu gelangen.

Die Umsetzung verlief im Sinne der Gleichung (2), wobei eine intermediäre Bildung eines Thiosulfoxids möglich ist, aber zum Verständnis der Reaktion nicht notwendigerweise angenommen werden muss.

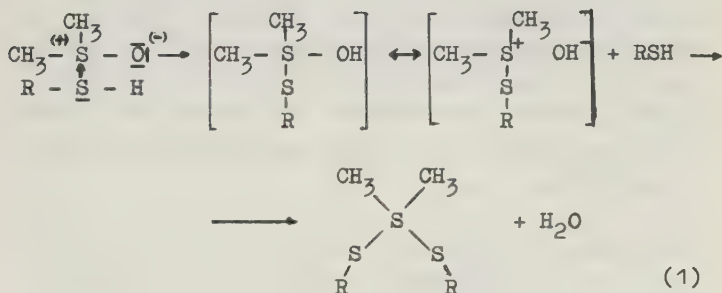


Danach wirkt das Dibromid oxydierend auf Schwefelwasserstoff. Ob intermediär dabei ein Thiosulfoxid gebildet wird, ist aus unseren Versuchen nicht zu entscheiden.

## 2. Versuche zur Darstellung von Schwefelverbindungen ----- mit einem vierbindigen Schwefelatom -----

### a) Durch Kondensation von Sulfoxiden mit Mercaptanen und Thiophenolen

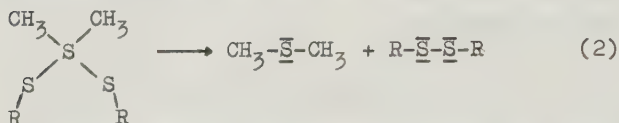
War die Darstellung eines Thiosulfoxids aus dem Sulfoxid und Schwefelwasserstoff nicht möglich, so sollte vielleicht in Gegenwart von  $P_4O_{10}$  analog zur Darstellung von Sulfimin<sup>22</sup> eine Kondensation von Thiophenol mit DMSO zu einer Verbindung mit einem verzweigtbindigen Kettenschwefelatom nach Gleichung (1) möglich sein.



Als Reaktionsprodukte konnten jedoch nur Diphenyl-disulfid neben Dimethylsulfid erhalten werden, wie dies in jüngster Zeit auch Yanios<sup>38</sup> und Wallace<sup>39</sup> beschrieben haben.

Eine Deutung dieser Reaktion in Analogie zur Erklärung der Oxydation von Thioschwefelsäure durch Thionychlorid nach Schmidt<sup>23</sup> scheint auch hier

das Wesen der Umsetzung richtig zu erfassen. Danach ist sie als eine Kondensationsreaktion mit darauffolgendem Zerfall der verzweigtbindigen Schwefelverbindung entsprechend der Gleichungen (1 und 2) anzusehen.

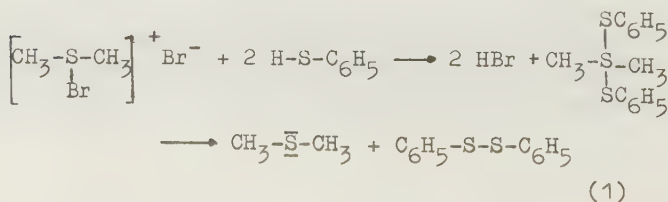


In der selben Art können auch andere Oxydationsreaktionen der Sulfoxide gedeutet werden<sup>40,41,42</sup>.

b) Aus den Dihalogeniden von Thioäthern

Waren die Versuche der Darstellung von Thiosulfoxiden aus dem Dibromid des Dimethylsulfids erfolglos, so sollte doch noch der Versuch unternommen werden, Schwefelverbindungen mit einem vierbindigem Schwefelatom mit Hilfe des Dimethylsulfiddibromids darzustellen.

Dazu wurde DMS-Dibromid bei etwa  $-30^\circ\text{C}$  mit frisch destilliertem Thiophenol umgesetzt. Die Umsetzung erfolgte augenblicklich unter starker Wärme- und HBr-Entwicklung. Bei der darauffolgenden Vakuumdestillation stellte sich heraus, dass sich nahezu quantitativ Diphenyldisulfid gebildet hatte (Gl. 1).



Den gleichen Reaktionsverlauf erzielt man bei der Einwirkung auf Diäthyl- oder Diphenylsulfiddibromid.

Da sich eine oxydierende Wirkung der Thioätherdibromide auf das Thiophenol zeigte, wurde diese auch bei anderen Mercaptanen geprüft.

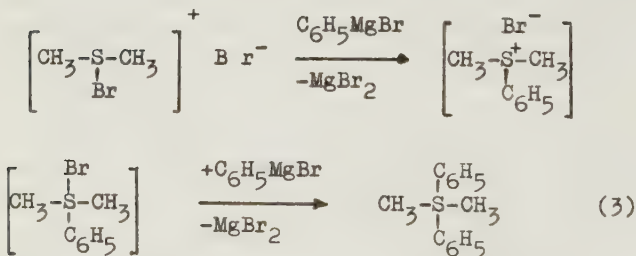
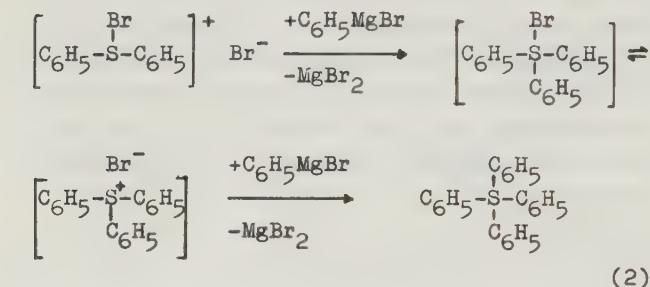
Für die Überführung von Thiophenolen in die entsprechenden Disulfide sind schon die verschiedensten Oxydationsmittel wie z.B. Salpetersäure, Wasserstoffperoxid, Sauerstoff und Kaliumhexacyanoferrat, angewendet worden. Jedoch die meisten dieser Oxydationsmittel sind auch zur Oxydation anderer oxydationsempfindlicher Gruppen fähig, so dass die Verwendung des DMS-Dibromid als Oxydationsmittel für sonst empfindliche Mercaptane und Thiophenole zur Darstellung von Disulfiden zu empfehlen ist, zumal eine leichte Dosierung der Brommenge auf dem Umweg über das Dibromid eines Thioäthers möglich ist.

Schon 1952 versuchte Wittig<sup>43</sup> die Darstellung von Schwefeltetraphenyl, einer Verbindung, in der das Schwefelatom durch vier Phenylkerne abgesättigt ist. Dieses selbst konnte aber nicht erhalten werden, sondern es entstand stets, sogar bei  $-78^{\circ}\text{C}$ , nur Diphenylsulfid und Diphenyl als deren Zersetzungsprodukt.

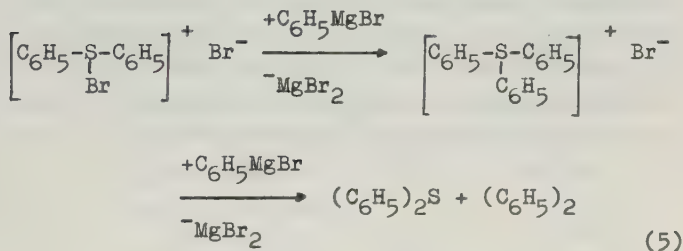
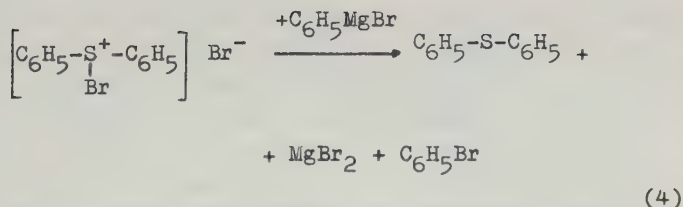
Der Versuch, diese Verbindung darzustellen, misslang bei allen seinen Umsetzungen bei denen er vom Triphenylsulfoniumbromid ausging, das abwechselnd mit Tritylnatrium, Lithiumphenyl oder Lithiummethyl behandelt wurde.

In diesem Zusammenhang schien es interessant, das

Dimethyl- oder Diphenylsulfiddibromid mit Phenylmagnesiumbromid umzusetzen, wobei man zwar nicht unbedingt ein Schwefeltetraphenyl (Gl. 2) bzw. Diphenyldimethylschwefel (Gl. 3) erwarten wollte, so doch zumindest eine leichtere Zugänglichkeit von Triphenylsulfoniumbromid bzw. einem gemischten Sulfoniumsals, als es nach Potratz<sup>44</sup> erhältlich ist.



Als Endprodukt konnte jedoch weder Schwefeltetraphenyl noch Triphenylsulfoniumbromid isoliert werden. Tatsächlich erhält man neben Diphenyl, Brombenzol und Magnesiumbromid noch Diphenylsulfid. Der wirkliche Reaktionsverlauf der miteinander konkurrierenden Reaktionen lässt sich wohl am besten durch Gleichung (4) und (5) beschreiben.



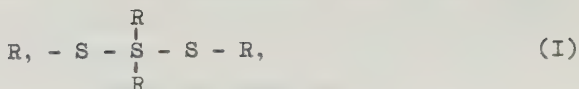
Auch Umsetzungen mit Lithiumphenyl ergaben keine befriedigende Ergebnisse, sondern boten ebenfalls einen undurchsichtigen Reaktionsverlauf, den nach Ferrario<sup>45</sup> auch S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei der Umsetzung mit Phenylmagnesiumbromid in ätherischer Lösung zeigt.

### 3. Bromsulfoniumbromid als Bromierungsmittel

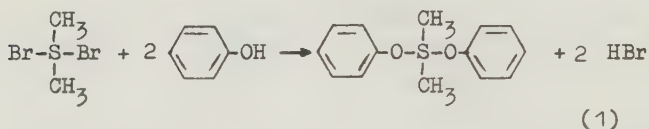
#### a) Bromierung von Phenolen

Bei näherer Betrachtung der oxydierenden Wirkung, die das DMS-Dibromid auf Merkaptane und Thiophenole ausübt, ist der Grund für die Bildung der Disulfide in ihrer Beständigkeit zu suchen. Demnach stabilisiert sich die als Zwischenverbindung angenommene Schwefelverbindung (I) durch Zerfall und Bildung des beständigen Disulfids und Rückbildung des Thio-

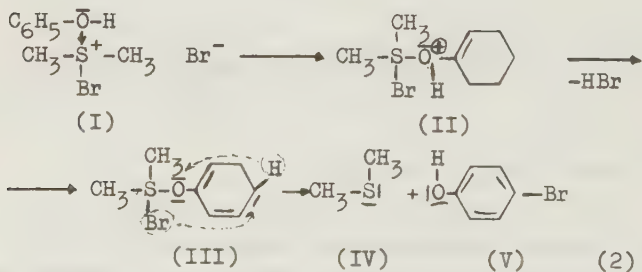
äthers.



Bei einer Verwendung von Phenol kann diese Art der Stabilisierung nicht als günstig gelten und man sollte daher eher, zumal vierbindige Schwefelverbindungen in Form von Schwefelsäurederivaten ziemlich beständig sind, erwarten können, dass die Reaktion nach Gleichung (1) ablaufen würde.



In Wirklichkeit aber entspricht der Reaktionsverlauf (Gleichung 2) und das DMS-Dibromid reagiert als Bromierungsmittel.



Man erhält so nahezu quantitativ p-Bromphenol (V) als das Endprodukt der einfachen Bromierung von Phenol mittels DMS-Dibromid. Diese Möglichkeit der

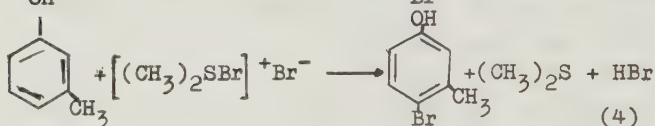
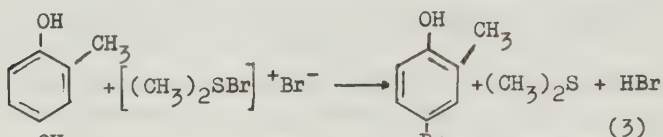
Bromierung von Phenol, bzw. des Phenolats ist als solche sicher nicht besonders interessant, da ja eine Bromierung von Phenol nach Hübner<sup>46</sup> und Körner<sup>47</sup> schon lange möglich ist. Es ist aber nach diesem Verfahren sehr leicht, durch nochmalige Umsetzung in Gegenwart von Pyridin als Bromwasserstoffbinder nahezu selektiv 2,4-Dibromphenol und schliesslich bei erneuter Reaktion noch 2,4,6-Tribromphenol in sehr guten Ausbeuten zu erhalten.

So erweist sich DMS-Dibromid als ein Bromierungsmittel, mit dem es möglich ist, stufenweise mit ein und demselben Reagens jeweils ein Bromatom in den Benzolkern einzuführen.

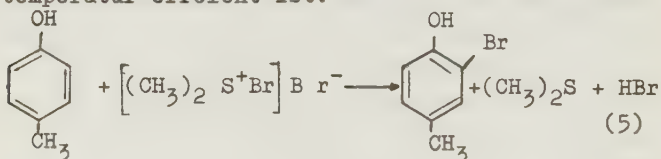
Zur Deutung des Reaktionsablaufes: Das aus Brom und DMS entstandene DMS-Dibromid (I) besitzt am Schwefelatom einen positiven Ladungsanteil. So kommt es zu einem elektrophilen Angriff am freien Elektronenpaar des Sauerstoffatoms des Phenols, bzw. Phenolations unter Bildung der Zwischenverbindung (II). Der Sauerstoff ist nunmehr positiv geladen und stabilisiert sich durch Protonenabgabe und Bildung von HBr, bzw. NaBr und geht in (III) über. Durch das stark elektronenschiebende O-Atom in phenolartigen Verbindungen wird in Ortho- und Parastellung die Elektronendichte des Phenylkerns erhöht. Hier tritt das sich vom S-Atom der Verbindung (III) lösende Bromkation als Substituent ein, während das verdrängte Proton eine Bindung mit dem Sauerstoff eingeht. Dabei wird gleichzeitig DMS (IV) rückgebildet.

In Anlehnung an die Umsetzung von Phenol wurde

noch die bromierende Wirkung von DMS-Dibromid auf Ortho- und Metakresol untersucht. Dabei zeigte sich, dass Ortho- und Metakresol bereits bei  $-30$  bis  $-40^{\circ}\text{C}$  beim Zutropfen augenblicklich mit DMS-Dibromid unter HBr- und Wärmeentwicklung reagieren. Als Reaktionsprodukt erhält man 4-Brom-o-kresol (Gl. 3) und 4-Brom-m-kresol (Gl. 4).



Die Umsetzung mit Parakresol liefert 2-Brom-p-kresol (Gl. 5); hierbei ist es allerdings erforderlich, das Reaktionsgemisch auf über  $-20^{\circ}\text{C}$  auftauen zu lassen, da erst dann die Reaktion unter Bromwasserstoffbildung einsetzt. Sie ist beendet, sobald Zimmertemperatur erreicht ist.



## b) Bromierung von Aminen

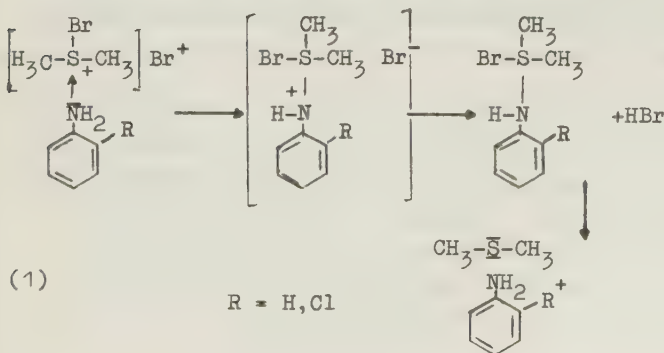
In Analogie zur Umsetzung von DMS-Dibromid mit Phenolen war eine Reaktion mit dem freien Elektro-

nenpaar der Amine vorauszusehen.

Deshalb wurde, um bei der Umsetzung entstehendes HBr abzufangen, Anilin in doppeltäquivalenter Menge zum DMS-Dibromid in  $\text{CHCl}_3$  als Reaktionsmedium bei  $-30^\circ\text{C}$  zugetropft. Dabei bildete sich sofort ein weisser Niederschlag von Anilinhydrobromid. Dieser wurde, da eine Filtration nicht möglich war, abentrifugiert und die grüne bis schwarzviolette Chloroformlösung nach dem Abziehen des  $\text{CHCl}_3$  destilliert. Eine Vakuumdestillation war jedoch nicht möglich, da sich der Kolbeninhalt beim Erhitzen immer stärker bräunte und eine polymere, teerartige Masse bildete.

Eine Behandlung der Chloroformlösung mit etwa 30%-iger Kalilauge erwies sich als günstig. Dabei erhielt man nach zweimaligem Ausschütteln und Abziehen des Lösungsmittels bei der Vakuumdestillation (Imm) Anilin als Vorlauf, Parabromanilin als Hauptfraktion und eine höhere Fraktion, bei der es sich um ein sulfomethyliertes Anilin handeln dürfte.

Danach könnte man folgenden Reaktionsverlauf annehmen:



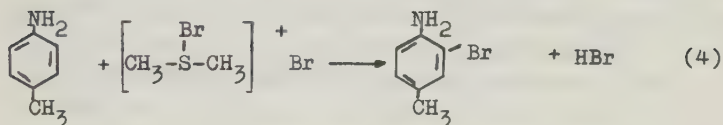
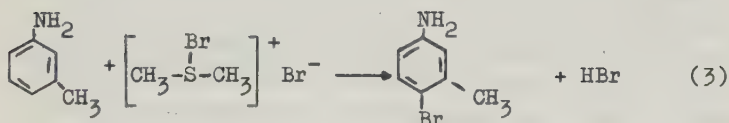
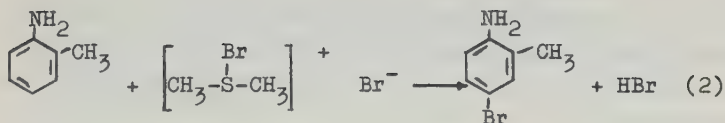
Eine endgültige Aufklärung des Nebenproduktes ist noch nicht erfolgt und liegt ausserhalb der Zielsetzung dieser Arbeit.

In noch besseren Ausbeuten (85-95 %) als mit Anilin selbst, verläuft die Bromierung von N-Monomethyl- und N-Dimethylanilin.

Gibt man eine doppeltäquivalente Menge der substituierten Aniline zu einer DMS-Dibromidaufschlammung in Chloroform, so bilden sich unter Wärmeentwicklung augenblicklich klare Lösungen, die mit rund 20%-iger Kalilauge behandelt, bei einer darauffolgenden Vakuumdestillation Parabrom-N-methylanilin, bzw. Parabrom-N-dimethylanilin liefern.

Zweifellos vorteilhaft erweist sich schon die Bromierung von Toluidinen. Ist bei diesen eine gute Bromierung mit elementarem Brom erst über das Acetylderivat<sup>48</sup> möglich oder eine Reduktion der entsprechenden Bromnitrotoluole mit Zink und Salzsäure<sup>49</sup>,<sup>50</sup> notwendig, so gelingt dies mit DMS-Dibromid schon bei -20°C. Als HBr-Acceptor kann auch Pyridin zugesetzt werden, das erst bei wesentlich höherer Temperatur mit dem Reagenz reagiert. Um die Hydrobromide in die entsprechenden Amine überzuführen, wird das Reaktionsgemisch mit etwa 30%-iger Kalilauge behandelt.

Nach dem Ausschütteln und anschliessender Vakuumdestillation gewinnt man in Ortho und in Parastellung monobromierte Toluidine, und zwar 4-Brom-2-methylanilin (Gl. 2), 4-Brom-3-methylanilin (Gl. 3) und 2-Brom-4-methylanilin (Gl. 4) durch folgenden Reaktionsverlauf in 60-80%-iger Ausbeute.



Bei der Umsetzung nicht aromatischer Amine wie Cyklohexylamin oder Piperidin tritt keine Kernbromierung mehr ein.

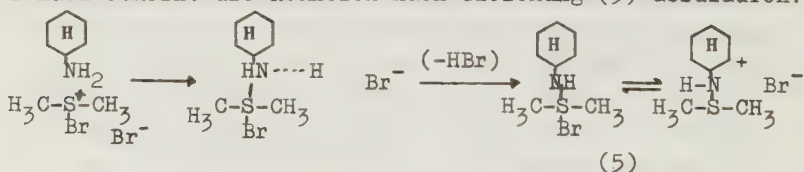
Zu einer DMS-Dibromi daufschlammung in Chloroform (oder Methylenchlorid) wurde die doppeltäquivalente Menge an Cyklohexylamin zugetropft, wobei sich die Reaktionslösung unter Bildung eines weissen Niederschlages verfärbte. Dieser bestand hauptsächlich aus Cyklohexylaminhydrobromid und liess sich durch Behandlung mit Lauge in das freie Amin überführen.

Die gelbe Reaktionslösung hinterliess nach Abziehen des Lösungsmittels einen festen Rückstand (I), der durch Auslaugen mit Benzol noch von Verunreinigungen

(wie z.B. nicht umgesetztem Amin) befreit wurde. Da die Kristallmasse (I) noch Hydrobromid enthielt, wurde versucht, durch abwechselndes Lösen in kaltem Chloroform (beim Erhitzen trat Zersetzung unter Braunfärbung ein) und Ausfällen in Benzol, eine Trennung von dem etwas schwerer löslichen Hydrobromid zu erreichen. Das gelang jedoch nicht vollständig.

Fp von (I)  $134^{\circ}\text{C}$  unter Zersetzung, löslich in  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Alkohol; unlöslich in Äther, Benzol, Pentan. - Beim trockenen Erhitzen entstand unter Zersetzung DMS. - Das Kernresonanzspektrum zeigt ein deutliches Protonensignal (bei 4,2 ppm), das einer Methylgruppe zugeordnet werden kann. Das Flächenverhältnis von 1:2,66 entspricht zwar nicht ganz dem berechneten (1:2), ist aber aufgrund der Verunreinigung mit Hydrobromid plausibel. Der gefundene Bromwert ist überhöht, der Schwefelwert liegt unter dem berechneten. Das Halogen ist bereits nach Lösen des Stoffes in Wasser mit Silbernitrat fällbar und liefert denselben Wert wie eine Bestimmung mit vorangegangenen Natriumperoxidaufschluss.

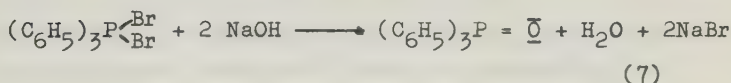
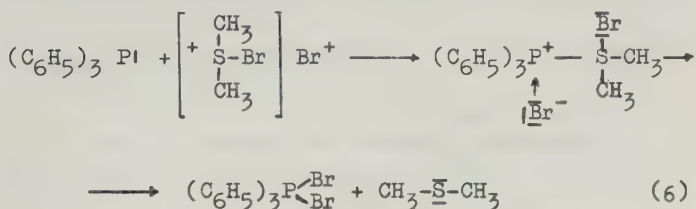
Danach scheint die Reaktion nach Gleichung (5) abzulaufen:



Ähnlich reagiert auch Piperidin, bei dem allerdings nicht einmal eine grobe Abtrennung des Hydrobromids infolge der gleichen Löslichkeitsverhältnisse, von dem wahrscheinlich gebildeten Piperidyl dimethylsulfoniumbromid gelingt.

Nach der Formulierung des DMS-Dibromids als Sulfoniumsalz, sollte es möglich sein, dieses mit einer Lewis-Base, wie sie z.B. im Triphenylphosphin vorliegt, in Reaktion treten zu lassen.

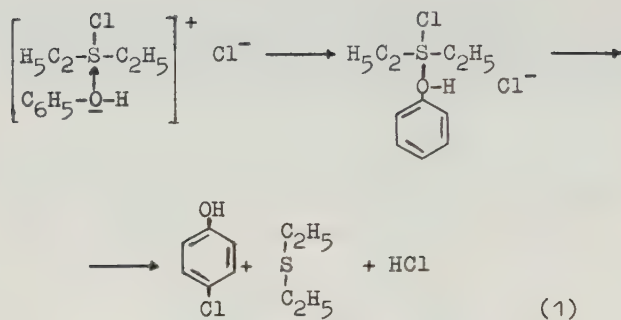
So erhält man bei dieser Umsetzung bereits bei  $-30^{\circ}\text{C}$  das Dibromid des Triphenylphosphins, welches zur Charakterisierung mit  $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$  in das Triphenylphosphinoxid überführt wurde (Gl. 6 und 7).



#### 4. Versuche zur Verwendung der Chloranlagerungsverbindungen der Thioäther als Halogenierungsmittel

Zur Prüfung, ob entsprechend der Bromierung auch eine Chlorierung mit Hilfe der Chloranlagerungsverbindungen der Thioäther möglich ist, wurde das bisher noch nicht beschriebene Diäthylsulfidichlorid dargestellt und dessen halogenierende Wirkung auf Phenol untersucht (Gl. 1).

Dazu wurde Chlor aus der Bombe bei  $-40^{\circ}\text{C}$  in eine Lösung von Diäthylsulfid in Pentan eingeleitet. Aus der Lösung fiel dabei das Dichlorid als ein weisser Niederschlag aus, der bei Zugabe von Phenol unter starker Chlorwasserstoffentwicklung verschwand. Die Rektifikation des sich dabei bildenen Öles ergab als Hauptlauf p-Chlorphenol.



Daraus ist zu schliessen, dass die Dichloride ein den Dibromiden ähnliches chemisches Verhalten zeigen.

## C. Beschreibung der Versuche

=====

### I. Allgemeine Analysenmethoden

-----

#### 1) Bestimmung von Schwefel:

Der zu analysierende Stoff wird in einer Bombe nach Wurzschnitt<sup>51</sup> eingewogen, mit Natriumperoxid überschüttet und nach Zugabe von 4-5 Tropfen Glykoll in einem kleinen Sicherheitsofen mit Hilfe einer kleinen Gasflamme gezündet.

Bei diesem Aufschluss wird sämtlicher Schwefel zu Sulfat oxydiert. Der Bombeninhalt wird in Wasser aufgenommen, mit Salzsäure angesäuert und nach kurzem Erhitzen das vorliegende Sulfat mit etwa 10%-iger Bariumchloridlösung in der Siedehitze als Bariumsulfat gefällt. Der Niederschlag wird abfiltriert, bei rund 800°C kurze Zeit geglüht, ausgewogen und daraus der Schwefelgehalt berechnet.

#### 2) Bestimmung von Halogen nach Volhard:

100 - 200 mg der halogenhaltigen Verbindung werden nach Aufschluss in einer Bombe nach Wurzschnitt<sup>51</sup> in Wasser aufgenommen und nach kurzem Aufkochen und Abkühlen mit halogenfreier Salpetersäure und überschüssiger 0,1 n Silbernitratlösung versetzt. Bei einer Brombestimmung wird vor dem Ansäuern noch 1 ml einer 10%-igen Natriumsulfitlösung zugesetzt. Das schwerlösliche Silberchlorid, bzw. Bromid fällt als Niederschlag aus und der Überschuss an  $\text{AgNO}_3$  wird in Gegenwart einiger Tropfen Nitrobenzol - bei einer Bromid-

bestimmung entfällt die Nitrobenzolzugabe - mit 0,1 n Ammoniumrhodanidlösung mit Ammoniumeisen (III) sulfat als Indikator zurücktitriert.

### 3) Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff:

Die Bestimmung der C,H,N-Gehalte werden nach der quantitativen organischen Mikroanalysenmethode nach Pregl durchgeführt.

## II. Praktische Ausführungen

### 1) Versuche zur Darstellung von Thiosulfoxiden:

#### Versuch 1, 1

Zweck: Ersatz des O-Atoms der Sulfoxide durch ein S-Atom

Durchführung: In einen mit Kühler, Tropftrichter und KPG-Rührer versehenen 500 ml Dreihalskolben werden 15,6 g (0,2 Mol) über  $\text{NaSO}_4$  getrocknetes und frisch destilliertes  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$  (DMSO) in 50 ml Benzol gelöst und zu einer Aufschlämmung von 22 g (0,1 Mol) aus käuflichem  $\text{P}_4\text{S}_{10}$  mit  $\text{CS}_2$  heiss extrahiertem Phosphorpentasulfid in 300 ml Benzol langsam zugetropft. Beim Zutropfen des DMSO trübt sich die Lösung etwas und schäumt auf. Beim Rückflusskochen ballt sich das  $\text{P}_4\text{S}_{10}$  zusammen. Nach 2 Stunden wird die heisse Benzollösung vom vorhandenen Phosphorsulfidoxidbrei abfiltriert. Aus der

Benzollösung fallen beim Abkühlen gelbe Phosphor-pentasulfidkriställchen (S-Gehalt gef.: 75,2 %, ber.: 72,0 %). Die Benzollösung wird danach einer Normaldruckdestillation unterworfen, und man erhält die gesamte Menge des DMSO als Dimethylsulfid. Dimethylsulfoxid ist nicht mehr nachweisbar. Als Destillationsrückstand verbleibt ein Klümpchen verunreinigter Schwefel (S gef. 93 %).

### Versuch 1, 2

Zweck: Erfassung des entstehenden Dimethylsulfids

Durchführung: 15,6 g (0,2 Mol) trockenes Dimethylsulfoxid werden zu einer Suspension von 22 g (0,1 Mol) frisch extrahiertem  $P_4S_{10}$  in 200 ml trockenem Xylol zugetropft. Ein mit einer Kühlfalle (flüssige Luft) versehenes Steigrohr dient zum Auffangen eines sich bildenden niedrig siedenden Umsetzungsproduktes. Die unter Normaldruck bei  $37^{\circ}C$  siedende Flüssigkeit stellt Dimethylsulfid da (10 g = 85 % d. Th.).

### Versuch 1, 3

Zweck: Kondensation von Dimethylsulfoxid mit Schwefelwasserstoff in Gegenwart von Phosphorpentoxid

Durchführung: 7,8 g über Natriumsulfat getrocknetes und frischdestilliertes  $(CH_3)_2SO$ , in etwa 300 ml Pentan gelöst, werden mit 20 g  $P_4O_{10}$

versetzt und auf  $-78^{\circ}\text{C}$  abgekühlt. In dieses Gemisch wird einige Stunden über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  getrockneter Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nach dem Stehen über Nacht wird die klare Pentanlösung vom zusammengeklumpten, gelben Phosphorpentoxid abdekantiert und destilliert. Dabei destilliert das sich gebildete Dimethylsulfid als azeotropes Gemisch mit dem Pentan über. Der Destillationsrückstand bildet einen hellgelben, teigigen Klumpen mit einem Schwefelgehalt von 90,8 % S.

Beim Auslaugen des gelben  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ -Klumpens mit Chloroform und Schwefelkohlenstoff und darauffolgendem Umkristallisieren des ausgezogenen Stoffes in Chloroform erhält man gelbe Schwefelkristalle (mit 99,5 % S).

#### Versuch 1, 4

Zweck: Darstellung von Disulfan nach einer abgeänderten Vorschrift nach Feher<sup>52</sup>

Durchführung: a) Herstellung der wässrigen Natriumpolysulfidlösung

Als Ausgangsstoff dient eine wässrige Natriumpolysulfidlösung. In einem 2 l Rundkolben werden 500 g käufliches  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  mit 125 g Schwefelpulver 2 Stunden unter häufigem Umschütteln auf dem siedenden Wasserbad erwärmt. Dabei schmilzt das Sulfid in seinem Kristallwasser und löst den Schwefel unter Farbvertiefung vollständig auf. Die etwas abgekühlte Polysulfidlösung wird in eine  $-20$  bis  $-40^{\circ}\text{C}$  kalte Salzsäurelösung, in einem 3 l Becherglas (2 l konz.  $\text{HCl}$  und 500 g Eis), unter starkem Rühren langsam innerhalb einer halben Stunde getropft. Die Tempera-

tur soll dabei nicht über  $-20^{\circ}\text{C}$  steigen. Man kühlt vorteilhaft mit einer Methanol-Trockeneis-Kältemischung.

Sobald die Natriumpolysulfidlösung zugegeben ist, verdünnt man zur besseren Abscheidung des Rohöls mit 2 l  $\text{H}_2\text{O}$ . Dadurch gelingt eine bessere Anreicherung und Trennung des Rohöls. Ausbeute 140 g Rohöl. Das so gewonnene Rohöl wird noch mit 1 n HCl nachgewaschen und im Scheidetrichter abgetrennt. Zum Trocknen des Rohöles wird etwas  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  zugesetzt.

#### b) Rohölspaltung

Da die Ausbeuten an Disulfan besser sein sollen, wenn man jeweils nur kleine Mengen an  $\text{H}_2\text{S}_x$  der Krackung unterwirft, werden in einen Kolben, der in einem Paraffinbad auf  $110^{\circ}\text{C}$  erhitzt wird, unter gleichzeitigem Evakuieren mittels einer Wasserstrahlpumpe durch die eine Öffnung eines Claisenaufsatzes portionsweise 30 ml  $\text{H}_2\text{S}_x$  eingetropft. In einem hinter dem Kühler geschalteten Kolben wird die Hauptmenge an  $\text{H}_2\text{S}_3$  aufgefangen, während das rohe  $\text{H}_2\text{S}_2$  in einer mit Trockeneis gekühlten Falle kondensiert. Das auf diese Weise gewonnene Disulfan wird nochmals im Hochvakuum (1 mm) von einem Kältebad in ein anderes überdestilliert. Zur Überprüfung der Reinheit wird ein H-NMR-spektrum gemessen, bei dem selbst geringe Verunreinigungen an  $\text{H}_2\text{S}$  feststellbar sind.

#### Versuch 1, 5

Zweck: Qualitative Untersuchung der Umsetzung von Disulfan mit Thioäther

Durchführung: 6,6 g (0,1 Mol)  $\text{H}_2\text{S}_2$  werden in 10 ml Schwefelkohlenstoff gelöst und bei Zimmertemperatur 9 g (0,1 Mol) über Natrium destilliertes Diäthylsulfid zugetropft. Dabei beobachtet man eine sofortige Schwefelwasserstoffentwicklung, die sich bei weiterem Stehen verstärkt. Nach dem Stehen über Nacht wird die Schwefelkohlenstofflösung im Vakuum abgesaugt und in einer Kühlfalle aufgefangen. Als Rückstand verbleibt eine kristalline Schwefelmasse. Die abgezogene Lösung wird unter Normaldruck nochmals destilliert und identifiziert sich als Schwefelkohlenstoff und Diäthylsulfid.

Da die starke Schwefelwasserstoffentwicklung bei Zugabe von Thioäther überrascht und auf eine Reaktion hindeutet, ist versucht worden, den Ablauf der Umsetzung quantitativ zu erfassen.

#### Versuch 1, 6

Zweck: Quantitative Erfassung der Disulfanzersetzung

Vorbehandlung der Geräte und Reagentien:

Da das reine Disulfan äusserst zersetzlich gegenüber Alkalien, Metall und Staub ist, müssen alle Glasgeräte gründlich gereinigt (Chromschwefelsäure), mit reiner konzentrierter Salzsäure ausgekocht, mit destilliertem Wasser nachgespült und getrocknet werden. Da Wasser die Disulfanzersetzung begünstigt, muss auf Absolutheit des verwendeten Äthers (über K-Na-Legierung getrocknet), Thioäthers (über Natrium destilliert) und Schwefelkohlenstoffs (über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  destilliert) geachtet werden.

Der verwendete nachgereinigte Stickstoff aus der Bombe wird zur Trocknung über eine Säule aus  $\text{CaCl}_2$ , Schwefelsäure und  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  geleitet.

Durchführung: 3,6 g einer Schwefelkohlenstofflösung, die 1,2 g reinstes Disulfan enthält, wird in einem 70 ml Kölbchen in einen Thermostaten gebracht. Als Kölbchenaufsatz dient ein  $\text{N}_2$ -Einleitungsrohr nach Bild I.



Ein fortwährender, langsamer  $\text{N}_2$ -Strom sorgt für den Abtransport des sich bei der Selbstzersetzung bei  $25^\circ\text{C}$  bildenden  $\text{H}_2\text{S}$ . Dieser wird zunächst durch einige Tröpfchen Paraffinöl gepresst, das sowohl als Blasenähler wie auch als Schutz gegen diffundierenden Wasserdampf dient. Danach durchperlt das  $\text{N}_2$ - $\text{H}_2\text{S}$ -Gemisch zwei zur  $\text{H}_2\text{S}$ -Absorption gefüllte Fallen, die eine genau gemessene 0,1 n Jod-Jodidlösung enthalten. Zur Verhütung eines Jodverlustes wird der die Jodfallen verlassende Stickstoffstrom noch durch eine Falle mit genau gemessener 0,1 n Thiosulfatlösung geleitet und von mitgerissenem Jod befreit. Nach den jeweils in Tabelle I angegebenen Stunden wird die Jod- bzw. Thiosulfatlösung erneuert. Die zum Teil verbrauchte Jodlösung wird mit der Thiosulfatlösung vereinigt und das überschüssige Jod mit Thiosulfat zurücktitriert.

Tabelle 1

|                             | Vorlage                 |                                  | Titration               |                                  |                                           |
|-----------------------------|-------------------------|----------------------------------|-------------------------|----------------------------------|-------------------------------------------|
| Reaktionsdauer<br>(Stunden) | 0,1 n Jodlösung<br>(ml) | 0,1 n Thiosul-<br>fatlösung (ml) | 0,1 n Jodlösung<br>(ml) | 0,1 n Thiosul-<br>fatlösung (ml) | errechnete<br>H <sub>2</sub> S-Menge (mg) |
| 3                           | 100,0                   | 50,0                             | -                       | 14,0                             | 28,3                                      |
| 6                           | 100,0                   | 50,0                             | -                       | 15,6                             | 58,5                                      |
| 10                          | 150,0                   | 50,0                             | -                       | 56,1                             | 74,6                                      |
| 14                          | 150,0                   | 50,0                             | -                       | 55,7                             | 75,3                                      |
| 18                          | 150,0                   | 50,0                             | -                       | 34,3                             | 111,3                                     |
| 26                          | 150,0                   | 50,0                             | -                       | 4,6                              | 162,2                                     |
| 36                          | 150,0                   | 50,0                             | -                       | 81,5                             | 31,4                                      |
| 76                          | 150,0                   | 50,0                             | -                       | 70,3                             | 50,0                                      |

### Versuch 1, 7

Zweck: Quantitative Erfassung der Disulfanzer-  
setzung mit Äther

Durchführung: Unter den gleichen Bedingungen wie bei Versuch 1, 6, werden 3,6 g einer Schwefelkohlenstofflösung, die 1,2 g Disulfan enthält, in einem 70 ml Schliffkölbchen mit 7,4 g Diäthyläther zur Umsetzung gebracht, und die sich bildende  $\text{H}_2\text{S}$ -Menge jodometrisch bestimmt. Im Laufe der Zersetzung bilden sich schöne, grosse Schwefelkristalle aus der Lösung aus. Insgesamt erhält man nach Abziehen des Lösungsmittels 600 mg Schwefel als Rückstand. Tabelle 2 (Seite 44) enthält die in Abhängigkeit von der Zeit entwickelte Schwefelwasserstoffmenge.

### Versuch 1, 8

Zweck: Quantitative Zersetzung von  $\text{H}_2\text{S}_2$   
durch Diäthylsulfid

Durchführung: Bei  $25^\circ\text{C}$  werden 3,6 g einer Schwefelkohlenstofflösung, die 1,2 g  $\text{H}_2\text{S}_2$  enthält, in einem 70 ml Kölbchen mit 4,5 g Diäthylsulfid versetzt, und das sich bildende  $\text{H}_2\text{S}$  jodometrisch gemessen. Im Laufe der Zersetzung scheiden sich aus der Lösung Schwefelkriställchen ab. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels verbleiben 600 mg Schwefel. Tabelle 3 (Seite 45) zeigt die Abhängigkeit der Schwefelwasserstoffbildung von der Zeit. Einen Vergleich der verschiedenen raschen Zersetzung des Disulfans in Äther, Thioäther und Schwefelkohlenstoff bringt Tabelle 4, Seite 46.

Tabelle 2

| Reaktionsdauer<br>(Stunden) | Vorlage                 |                                       | Titration               |                                       | errechnete<br>H <sub>2</sub> S-Menge (mg) |
|-----------------------------|-------------------------|---------------------------------------|-------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------------|
|                             | 0,1 n Jodlösung<br>(ml) | 0,1 n Thio-<br>sul-<br>fatlösung (ml) | 0,1 n Jodlösung<br>(ml) | 0,1 n Thio-<br>sul-<br>fatlösung (ml) |                                           |
| 3                           | 100,0                   | 50,0                                  | -                       | 28,2                                  | 37,0                                      |
| 6                           | 100,0                   | 50,0                                  | 42,5                    | -                                     | 157,2                                     |
| 10                          | 150,0                   | 50,0                                  | -                       | 11,3                                  | 192,5                                     |
| 14                          | 150,0                   | 50,0                                  | -                       | 46,3                                  | 90,5                                      |
| 18                          | 150,0                   | 50,0                                  | -                       | 79,0                                  | 35,7                                      |
| 26                          | 150,0                   | 50,0                                  | -                       | 75,8                                  | 41,2                                      |
| 36                          | 150,0                   | 50,0                                  | -                       | 89,3                                  | 18,0                                      |
| 72                          | 150,0                   | 50,0                                  | -                       | 81,0                                  | 30,6                                      |

Tabelle 3

|                             | Vorlage                 |                                       | Titration               |                                       |                                           |
|-----------------------------|-------------------------|---------------------------------------|-------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------------|
| Reaktionsdauer<br>(Stunden) | 0,1 n Jodlösung<br>(ml) | 0,1 n Thio-<br>sul-<br>fatlösung (ml) | 0,1 n Jodlösung<br>(ml) | 0,1 n Thio-<br>sul-<br>fatlösung (ml) | errechnete<br>H <sub>2</sub> S-Menge (mg) |
| 3                           | 150,0                   | 50,0                                  | -                       | 11,8                                  | 146,0                                     |
| 6                           | 150,0                   | 50,0                                  | 0,3                     | -                                     | 170,3                                     |
| 10                          | 150,0                   | 50,0                                  | -                       | 28,2                                  | 121,7                                     |
| 14                          | 150,0                   | 50,0                                  | -                       | 66,3                                  | 57,2                                      |
| 18                          | 150,0                   | 50,0                                  | -                       | 82,2                                  | 30,3                                      |
| 26                          | 150,0                   | 50,0                                  | -                       | 84,1                                  | 26,9                                      |
| 36                          | 150,0                   | 50,0                                  | -                       | 88,4                                  | 19,2                                      |
| 72                          | 150,0                   | 50,0                                  | -                       | 88,9                                  | 19,1                                      |

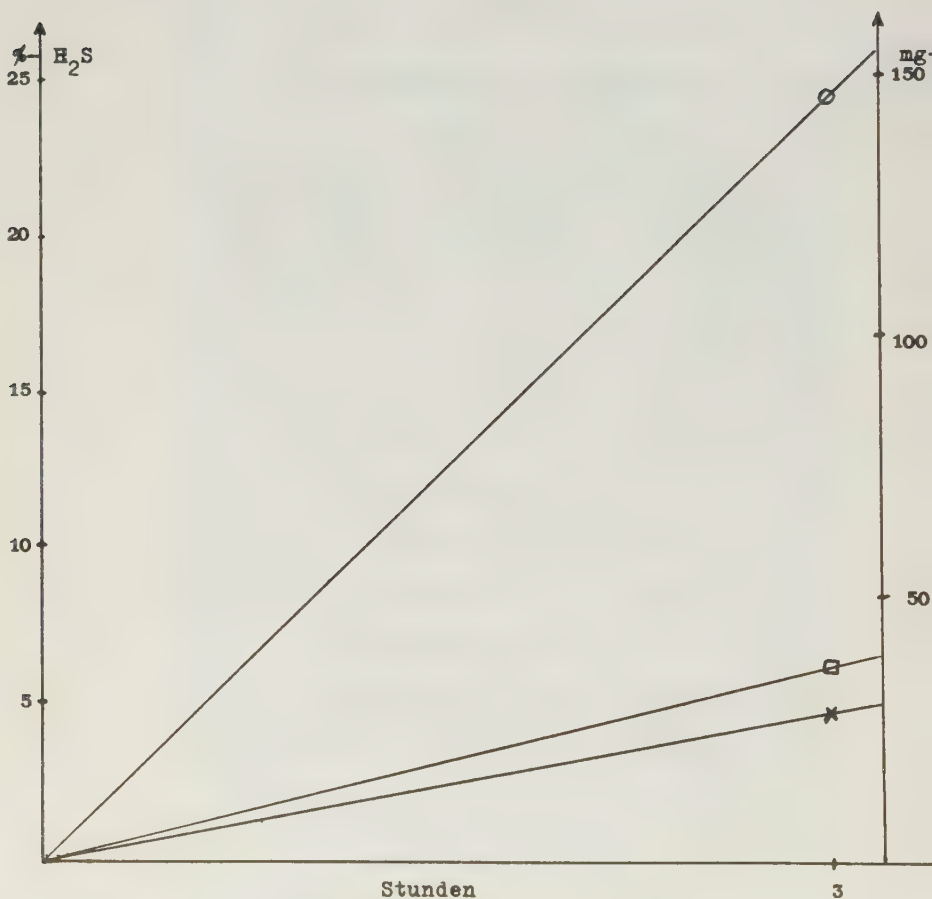


Tabelle 4:  $H_2S$ -Entwicklung nach 3 Stunden aus  $H_2S_2$  in  $CS_2$  allein (○) aus  $H_2S_2$  in  $CS_2$  mit Diäthyläther (◻) und  $H_2S_2$  in  $CS_2$  mit Diäthylsulfid (x) bei  $25^\circ C$ .

## Versuch 1.9

Zweck: Umsetzung von Diphenylsulfiddibromid  
mit Schwefelwasserstoff

Durchführung: 8,3 g  $(C_6H_5)_2S$  (0,5 Mol), in 100 ml Pentan, werden auf etwa  $-30^{\circ}C$  gekühlt, und unter Rühren 8 g (0,1 Mol) Brom, in 50 ml Pentan, langsam zugetropft. Dabei bildet sich ein oranggelber Niederschlag. Währenddessen wird zum Schutz gegen Feuchtigkeit der Dreihalskolben mit Stickstoff gespült. Danach wird mit Trockeneis auf  $-78^{\circ}C$  gekühlt, und 4 Stunden über  $P_4O_{10}$  getrockneter Schwefelwasserstoff eingeleitet. Die Lösung lässt man langsam erwärmen, und unter Stickstoffspülung entweicht eine grosse Menge an Bromwasserstoff. Nach Abziehen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer verbleibt ein orangerotes Öl, aus dem bisweilen gelbe Schwefelkriställchen ausfallen. Beim Destillieren dieses Öles erhält man als Hauptfraktion bei  $110 - 112^{\circ}C/1\text{ mm}$  die nahezu gesamte Menge an Diphenylsulfid (I.R.-Spektrum) zurück. Der Destillationsrückstand (2,5 g) besteht aus verunreinigtem Schwefel. (S, gefunden, 95,6 %).

Beim Versuch den Reaktionsrückstand (Öl) chromatographisch zu reinigen, beobachtet man eine beachtliche  $H_2S$ -Entwicklung, wobei gleichzeitig im Eluat, ebenso wie in der  $Al_2O_3$ -Säule, elementarer Schwefel auftritt. Diese Schwefelwasserstoffbildung rührt offensichtlich von sich bei der Umsetzung gebildeten höheren Sulfanen her, die am Aluminiumoxid katalytisch in Schwefel und Schwefelwasserstoff zersetzt werden.

## Versuch 1, 10

Zweck: Umsetzung von Dimethylsulfiddibromid  
mit Schwefelwasserstoff

Durchführung: 9,2 g (0,15 Mol) Dimethylsulfid (DMS)  
werden in 100 ml Pentan in einem 250 ml  
Dreihalskolben gelöst, und bei  $-30^{\circ}\text{C}$  unter starkem  
Rühren und Stickstoffbespülung 24 g (0,3 Mol) Brom  
zugetropft. Nach der Bildung des gelben Dibromid-  
niederschlages wird 3 Stunden bei  $-78^{\circ}\text{C}$  ein lebhafter  
 $\text{H}_2\text{S}$ -Strom eingeleitet. Dabei verfärbte sich der gelbe  
Niederschlag immer mehr unter Bildung eines weissen.  
Nach dem Stehen über Nacht bei tiefer Temperatur wird  
der Kolbeninhalt allmählich erwärmt und gebildetes  
 $\text{HBr}$  mit Hilfe von Stickstoff ausgetrieben. Der weiss-  
gelbe Niederschlag stellt reinen Schwefel dar (S gef.  
98,7 %, 3,9 g = 80 % d. Th.).  
Das dabei gebildete DMS destilliert als Gemisch mit  
dem Pentan ab. Als Destillationsrückstand verbleibt  
nur eine ganz geringe Menge an Schwefel.

Die analoge Durchführung des Versuches mit Diäthyl-  
sulfid zeigt die gleichen Ergebnisse.

## 2) Versuche zur Darstellung von Schwefelverbindungen ----- mit einem vierbindigem Schwefelatom -----

## Versuch 2, 1

Zweck: Kondensation von Sulfoxid mit Thiophenol

Durchführung: In einem 500 ml Dreihalskolben, der mit einem Rührer, einem Steigrohr und einem Tropftrichter versehen ist, werden 22 g (0,2 Mol) frisch destilliertes Thiophenol in 300 ml Toluol gelöst und mit 10 g Phosphorpentoxid versetzt. Dazu werden langsam in der Siedehitze 10,8 g (0,1 Mol) Dimethylsulfoxid, in 50 ml Toluol gelöst, zugetropft. Unter Rühren läßt man 30 Minuten kochen und setzt dann nochmals 10 g  $P_4O_{10}$  zu. In der dem Steigrohr angeschlossenen Kühlfalle kondensiert eine niedrig siedende Flüssigkeit, die als Dimethylsulfid identifiziert wurde. Danach wird von dem zusammengeklumpten und etwas gebräunten Phosphorpentoxid dekantiert und das Toluol am Rotationsverdampfer abgezogen. Als Rückstand verbleibt ein Öl, das beim Abkühlen kristallin erstarrt. Die Kristallmasse ist nach einmaligem Umkristallisieren in Petroläther (60-80<sup>0</sup>) analysenrein. Diphenyldisulfid (11,2 g), Fp 59-61<sup>0</sup>C  
Das H-NMR-Spektrum zeigt nur das Phenylmultiplett bei 6,9 ppm (Standard Tetramethylsilan). Ausbeute 60 %.

Bei Ausführung des Versuches in trockenem Chloroform als Lösungsmittel verbleibt nach Abziehen des  $CHCl_3$  das Diphenyldisulfid als Öl und wird vorteilhaft durch fraktionierte Destillation (1 mm) bei 140-144<sup>0</sup>C in sehr reiner Form erhalten.

## Versuch 2, 2

Zweck: Kondensation von Äthylmerkaptan mit DMSO

Durchführung: 13,2 g (0,2 Mol)  $C_2H_5SH$  werden wie bei Versuch 2, 1 in trockenem Chloroform gelöst, zum Sieden erhitzt und 30 g  $P_4O_{10}$  zugesetzt.

In das Reaktionsgemisch tropft man 7,8 g (0,1 Mol) Dimethylsulfoxid, das selbst in etwa 50 ml  $\text{CHCl}_3$  gelöst ist. Unter Rühren wird 2 Stunden rückflussgekocht. Nach dem Dekantieren vom Phosphorpentoxid wird die Reaktionslösung destilliert. Das gebildete DMS geht als azeotropes Gemisch mit dem Chloroform über. Das bei  $150\text{--}153^\circ\text{C}$  siedende Diäthylendisulfid erhält man als Hauptfraktion (10,1 g = 80 % d.Th.).

### Versuch 2, 3

Zweck: Da sich zeigte, daß Phosphorpentoxid beim Eintragen in reines, über  $\text{NaSO}_4$  destilliertes Dimethylsulfoxid mit diesem sehr heftig und unter starker Wärmeentwicklung und Bildung einer zähen Masse reagiert, bestand der Zweck des Versuches in einer Prüfung auf eine etwaige Reaktion von  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  mit dem Thiophenol.

Durchführung: 11 g (0,1 Mol) Thiophenol werden, in 100 ml  $\text{CHCl}_3$  gelöst, mit 10 g  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  versetzt und unter Rühren 2 Stunden rückflussgekocht. Nach dem Abfiltrieren vom Phosphorpentoxid wird die Lösung destilliert. Bei  $60\text{--}61^\circ\text{C}$  erhält man eine Fraktion, die als Chloroform identifiziert wird. Der restliche Kolbeninhalt wird bei 9 mm in Vakuum destilliert. Man erhält als Hauptfraktion ( $51\text{--}53^\circ\text{C}$ ) nur reines Thiophenol (10g). In Lösung tritt demnach keinerlei Umsetzung zwischen Phosphorpentoxid und Thiophenol ein.

## Versuch 2, 4

Zweck: Reaktion von DMS-Dibromid mit Thiophenol

Durchführung: Zu 9,1 g (0,15 Mol) Dimethylsulfid in etwa 200 ml Chloroform werden 24 g (0,3 Mol) Brom bei  $-30$  bis  $-40^{\circ}\text{C}$  getropft und 16,5 g (0,15 Mol) Thiophenol zugesetzt. Da offensichtlich so nur ein Teil reagiert, ist zur Vervollständigung der Reaktion ein Zusatz von weiteren 16,5 g (0,15 Mol) Thiophenol notwendig. Dadurch löst sich sämtliches Dibromid unter starker Bromwasserstoffentwicklung. Nach dem Absaugen des Lösungsmittels bleibt als Rückstand eine weisse, etwas gelbstichige Kristallmasse. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol erhält man analysenreines Diphenyldisulfid (31 g).

Fp  $61-62^{\circ}\text{C}$       Ausbeute 95 %

|           |            |         |        |         |
|-----------|------------|---------|--------|---------|
| Analysen: | Ber. (%) : | C 66,05 | H 4,58 | S 29,80 |
|           | Gef. (%) : | C 66,35 | H 4,62 | S 29,75 |

## Versuch 2, 5

Zweck: Oxydation von Äthylmerkaptan mittels DMS-Dibromid

Durchführung: 24,8 g (0,4 Mol)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$  werden zu 0,2 Mol Dimethylsulfiddibromid, das zum Teil in Äther gelöst ist, zugetropft. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man unter Normaldruck bei  $152-153^{\circ}\text{C}$  analysenreines Diäthyldisulfid in 95%-iger Ausbeute. Die Identifizierung erfolgt mit Hilfe des H-NMR- und I.R.-Spektrums.

## Versuch 2, 6

Zweck: Umsetzung von Phenylmagnesiumbromid  
mit Diphenylsulfiddibromid

Durchführung: 26,4 g (0,15 Mol) Diphenylsulfid werden in rund 200 ml Pentan gelöst, auf  $-30^{\circ}\text{C}$  abgekühlt und unter Rühren 24 g (0,3 Mol) Brom, in 100 ml Pentan gelöst, zugetropft. Dabei fällt das Dibromid als orangegelber Niederschlag aus. Zu diesen in Pentan bereiteten 0,16 Mol Diphenylsulfiddibromid werden unter schwachem Stickstoffstrom und Rühren bei  $-30^{\circ}\text{C}$  0,15 Mol in 150 ml Benzol gelöstes Phenylmagnesiumbromid, langsam zugetropft. Dabei verfärbt sich die Lösung unter Bildung eines weissen Niederschlages. Nach einigen Stunden Stehen wird vom weissgrauen Niederschlag abfiltriert.

Aufarbeitung des Filtrats: Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abgezogen und der ölige Rückstand im Ölpumpenvakuum (1 mm) fraktioniert destilliert.

1.  $22-30^{\circ}\text{C}$  (Brombenzol, 12 g)
2.  $78-91^{\circ}\text{C}$  (Diphenyl, Fp  $68^{\circ}\text{C}$ , 2,5 bis 5,7 g)
3.  $98-102^{\circ}\text{C}$  (Diphenylsulfid, 21 g)

Die Identifizierung ist mit Hilfe der qualitativen Analyse und der I.R-Spektren erfolgt. Eine Umsetzung in ätherischer Lösung ist ebenso undurchsichtig und bringt ebenfalls wechselnde Ausbeuten an Diphenyl und Brombenzol. Der abfiltrierte Reaktionsniederschlag ist in Dioxan unlöslich, wohl aber wasserlöslich, und ist, wie die qualitative Analyse zeigt, Magnesiumbromid.

## Versuch 2, 7

Zweck: Darstellung von Lithiumphenyl

Durchführung: In einem mit Tropftrichter, Rührer und Rückflusskühler versehenen Dreihalskolben wird zum Schutz vor Feuchtigkeit ein trockener Stickstoffstrom eingeleitet. Zu 14 g (2 Mol) kleingeschnittenen Lithiumstücken in 400 ml trockenem Äther werden unter Rühren und  $N_2$ -Spülung 160 g (1 Mol) Brombenzol, in 200 ml Äther gelöst, während einer Stunde zugetropft und bisweilen mit Eiswasser gekühlt. Nach beendeter Reaktion wird unter Stickstoff durch eine Umkehrfritte abgesaugt und zur Lithiumphenylgehaltsbestimmung 2 ml Ätherlösung in Wasser zersetzt und das dabei entstehende LiOH gegen Methylorange mit 0,1 n Salzsäure titriert.

|        |       |         |           |       |                                         |
|--------|-------|---------|-----------|-------|-----------------------------------------|
| 2,0 ml | ..... | 25,2 ml | 0,1 n HCL | ..... | 1,27 n                                  |
|        |       |         |           |       | LiC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -Lösung |
| 2,0 ml | ..... | 25,5 ml | 0,1 n HCL | ..... | 1,27 n                                  |

## Versuch 2, 8

Zweck: Umsetzung von Diphenylsulfiddibromid mit Lithiumphenyl

Durchführung: Zu in 300 ml Pentan bereiteten 0,15 Mol Diphenylsulfiddibromid (24,4 g (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S, 24 g Brom) werden 220 ml einer benzolischen Lithiumphenyllösung (0,15 Mol LiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) zugetropft. Nach 6 Stunden Rühren wird vom weissgelben Niederschlag abfiltriert.

Aufarbeitung des Filtrats: Nach Abziehen des Lösungsmittels an einem Rotationsverdampfer wird das zurückbleibende Öl im Vakuum (1 mm) destilliert.

- |                |                             |
|----------------|-----------------------------|
| 1. 23 - 29 °C  | (Brombenzol, 4-9 g)         |
| 2. 75 - 82 °C  | (Diphenyl, Fp 67°C, 6-10 g) |
| 3. 110 - 115°C | (Diphenylsulfid, 23 g)      |

Die Identifizierung der einzelnen Fraktionen ist mit Hilfe der qualitativen Analyse und der I.R.-Spektren erfolgt. Die feste Reaktionsmasse besteht vorwiegend aus Lithiumbromid.

### 3) Bromierung von organischen Substanzen

-----

#### Versuch 3.1

Zweck: Reaktion von DMS-Dibromid mit Phenol  
in absolutem Lösungsmittel

Durchführung: 9,1 g (0,15 Mol) über Natrium abdestilliertes Dimethylsulfid (DMS) wird in etwa 150 ml über Phosphorpentoxid getrocknetem Chloroform gelöst und in einem 500 ml Dreihalskolben mit Tropftrichter, Kpg-Rührer und Innenthermometer auf -40 bis -50°C unter Stickstoffspülung gekühlt. Bei dieser Temperatur werden dazu 24 g (0,3 Mol) mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ausgeschütteltes und anschliessend über P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> destilliertes Brom, in 50 ml CHCl<sub>3</sub> gelöst, zugetropft. Dabei fällt das Dibromid zum grössten Teil als gelbe Kristallmasse aus.

In diese Aufschlämmung werden 28,2 g (0,3 Mol) Phenol, in rund 20 ml  $\text{CHCl}_3$  gelöst, zugetropft. Die Reaktion tritt sofort ein, und beim Auftauen des Kolbeninhalts auf  $-20^\circ\text{C}$  liegt bereits eine klare Lösung vor, aus der durch einen  $\text{N}_2$ -Strom grosse Mengen an  $\text{HBr}$  ausgetrieben werden können.

Nach Absaugen des Lösungsmittel am Rotationsverdampfer bleibt ein helles Öl, das beim Destillieren (1 mm) folgende Fraktionen gibt:

- 1)  $52-56^\circ\text{C}$  farblose Flüssigkeit, die bereits im Kühler erstarrt (Phenol), 12,2 g
- 2)  $56-57^\circ\text{C}$  Zwischenlauf, 1,9 g
- 3)  $68-70^\circ\text{C}$  farbloses, dickflüssiges Öl, 21,4 g

Die Elementaranalyse der Fraktion 3 ergab:

|          |   |         |        |          |
|----------|---|---------|--------|----------|
| Ber. (%) | : | C 41,62 | H 2,94 | Br 46,24 |
| Gef. (%) | : | C 42,18 | H 3,03 | Br 45,87 |

Das Parabromphenol zeichnet sich durch eine starke Kristallisationshemmung aus, beim kräftigen Schütteln des Kolbeninhalts oder beim Animpfen kristallisiert das Öl schlagartig unter so starker Wärmeentwicklung, dass ein Teil der Kristalle durch die freiwerdende Kristallisationswärme wieder schmilzt.

Fp  $60-62^\circ\text{C}$  Ausbeute 90 % d.Th.

Geringe Beimengen von  $\text{H}_2\text{O}$  erniedrigen den Schmelzpunkt erheblich und verhindern das Kristallisieren<sup>53</sup>.

Die aus diesem Versuch gezogenen Schlussfolgerungen ergeben, dass nur eine äquivalente Menge an Phenol zugesetzt werden braucht, und eine völlige Trocknung des Lösungsmittels, der Reagentien sowie das Arbeiten unter Stickstoff nicht unbedingt erforderlich ist.

Eine Variation des Lösungsmittels vom Chloroform auf Petroläther, Pentan oder Äther ist möglich. Ebenso kann an Stelle von Phenol käufliches Phenolat (techn.) eingesetzt werden.

### Versuch 3, 2

Zweck: Bromierung von p-Bromphenol

Durchführung: 6,2 g (0,1 Mol) Dimethylsulfid werden in 100 ml Petroläther gelöst, auf  $-30^{\circ}\text{C}$  gekühlt und unter Rühren 16 g (0,2 Mol) Brom, welches selbst in 50 ml Petroläther gelöst worden ist, langsam zugetropft. Dieser Aufschlämmung von 0,1 Mol DMS werden 17,4 g (0,1 Mol) p-Bromphenol und zur Bindung von Bromwasserstoff 7,9 g (0,1 Mol) Pyridin zugesetzt. Danach wird langsam auf Zimmertemperatur auf-tauen gelassen und nach Abziehen des Lösungsmittels das zurückbleibende Öl mit wenig Wasser vom Pyridinhydrobromid befreit und destilliert (1 mm).

1.  $35-45^{\circ}\text{C}$  (einige Tropfen Vorlauf)
2.  $72-75^{\circ}\text{C}$  (Hauptlauf, 22,7 g)

Bromanalyse des Hauptlaufs:

$\text{Br}_{\text{ber.}} 63,48 \%$      $\text{Br}_{\text{gef.}} 62,2 \%$

### Versuch 3, 3

Zweck: Bromierung von 2,4 Dibromphenol

Durchführung: 6,2 g (0,1 Mol) Dimethylsulfid werden

in 100 ml Petroläther gelöst und unter Rühren auf  $-30^{\circ}\text{C}$  gekühlt und dazu 15,2 g (0,18 Mol) Brom langsam zugetropft. Nach dem Zusatz von 21,3 g (0,09 Mol) 2,4-Dibromphenol und 7,9 g (0,1 Mol) Pyridin wurde das Reaktionsgemisch auf Zimmertemperatur aufgetaut. Vom gebildeten Pyridinhydrobromid wurde abfiltriert, das Filtrat vom Lösungsmittel befreit und im Vakuum destilliert.

1.  $68-72^{\circ}\text{C}$  (Vorlauf 6 g)
2.  $85-90^{\circ}\text{C}$  (21 g, kristallisiert bereits im Kühler)

Wie die Bromanalyse zeigt, handelt es sich bei der Hauptfraktion um das 2,4,6-Tribromphenol. Fp  $85^{\circ}\text{C}$  nach einmaligem Umkristallisieren in Benzol, Fp  $92^{\circ}\text{C}$  Ausbeute 70 % d.Th.

Br<sub>gef.</sub> 72,0 %, Br<sub>ber.</sub> 72,5 %

#### Versuch 3, 4

Zweck: Bromierung von o- und m-Kresol

Durchführung: Es werden 17,2 g (0,15 Mol) o- oder m-Kresol gelöst in etwa 100 ml  $\text{CHCl}_3$  zu 0,15 Mol DMS-Dibromid bei  $-40^{\circ}$  bis  $50^{\circ}\text{C}$  zuge- tropft. Die Umsetzung erfolgt exotherm. Das Lösungsmittel wird an einem Rotationsverdampfer bei etwa  $30$  bis  $40^{\circ}\text{C}$  abgezogen bis als Rückstand weisse Kristalle verbleiben. Nach einmaligem Umkristallisieren sind diese analysenrein. Ausbeute 90-95 %

p-Brom-o-kresol: Fp  $65-66^{\circ}\text{C}$  Ber. (%)

C 44,9 H 3,7 Br 42,7

Gef. (%) : C 44,4 H 3,8 Br 42,3

p-Brom-m-kresol: Fp 58-59°C

Ber. (%) : C 44,9 H 3,7 Br 42,7

Gef. (%) : C 44,2 H 3,8 Br 42,2

### Versuch 3.5

Zweck: Bromierung von p-Kresol

Durchführung: Erfolgen die Umsetzung von Ortho- und Metakresol bei -30 bis -40°C augenblicklich und unter starker Wärmeentwicklung, so tritt mit p-Kresol (17,2 g = 0,15 Mol) eine Reaktion unter sonst gleichen Bedingungen, wie bei Versuch 3,4, erst bei Zimmertemperatur ein, wobei sich das Dibromid (0,15 Mol) unter Farbveränderung des Kolbeninhalts löst und eine starke Bromwasserstoffentwicklung eintritt.

Nach Abziehen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wird das zurückbleibende Öl destilliert (1 mm).

Vorlauf 48-56°C wenige Tropfen

Hauptlauf 59-61°C klare, farblose

Flüssigkeit, 25 g

Analyse: Ber. (%) : C 44,9 H 3,7 Br 42,7

Gef. (%) : C 45,2 H 4,09 Br 41,9

### Versuch 3.6

Zweck: Umsetzung von DMS Dibromid in Anilin

Durchführung: In einem 250 ml Dreihalskolben werden 9,3 g (0,15 Mol) Dimethylsulfid in etwa 150 ml über  $P_{4}O_{10}$  getrocknetem Chloroform gelöst und auf  $-30$  bis  $-40^{\circ}C$  gekühlt. Unter kräftigem Rühren werden 24 g (0,3 Mol) Brom in 100 ml  $CHCl_3$  zugetropft. Das sich dabei bildende DMS-Dibromid fällt zum grössten Teil als gelber Niederschlag aus. Dazu wird die doppeltäquivalente Menge Anilin (27,9 g) zugesetzt, da ein Äquivalent zum Binden des entstehenden  $HBr$  benötigt wird. Die Reaktionslösung wird auf Zimmertemperatur erwärmt und der sich gebildete weisse Niederschlag (Anilinhydrobromid) von der Chloroformlösung zentrifugiert, da eine Filtration nicht möglich ist. Zur Identifizierung des weissen Niederschlages wurde dieser mit Kalilauge behandelt und ergab Anilin.

Schon beim Stehen verfärbt sich die Chloroformlösung und wird violett bis dunkelbraun. Sie ist ohne weitere Behandlung nicht destillierbar, sondern bildet beim Erhitzen eine polymere teerartige Masse.

Zur Aufarbeitung der Chloroformlösung erweist sich die Behandlung mit etwa 30 %-iger Kalilauge als vorteilhaft. Nach Abziehen des Lösungsmittels an einem Rotationsverdampfer wird das als Rückstand bleibende Öl einer Vakuumdestillation (1 mm) unterworfen.

Vorlauf 51-60°C hellgelbe Flüssigkeit (13 g Anilin)  
Zwischenlauf 68-75°C (2 g)  
Hauptlauf 82-90°C gelboranges, dickflüssiges Öl  
(13,9 g)

Als Destillationsrückstand verbleibt ein rotviolettetes, teeriges Produkt.

Untersuchung des Hauptlaufes: Auf Grund des Kernresonanzspektrums und der qualitativen Analyse hat sich gezeigt, dass es sich dabei nicht um einen einheitlichen Stoff handelt. Die Hauptfraktionen von mehreren grösseren Ansätzen werden zu diesem Zweck durch fraktionierte Destillation zu trennen versucht.

Eine chromatographische Trennung mit Hilfe von Kieselgel brachte zwar auch nicht befriedigende Ergebnisse, zeigt jedoch, dass es sich bei dem gelborangen Öl nicht um eine Eigenfarbe der Verbindung handelte, sondern um eine geringe Verunreinigung durch einen roten Anilinfarbstoff, der destillativ nicht zu entfernen war. Dieser durchwandert am schnellsten die Kieselgelsäule, so dass das Öl nahezu farblos erhalten werden konnte. Aus diesem schied sich beim Anreiben, wie die Analyse ergab, p-Bromanilin ab.

Fp 62-63°C

Ausbeutung 45 % d.Th.

Analysen: Ber. (%): C 41,90 H 3,52 N 8,14 Br 46,46  
Gef. (%): C 41,35 H 3,42 N 8,19 br 46,90

### Versuch 3, 2

Zweck: Reaktion von DMS-Dibromid mit Anilin  
in Äther

Durchführung: In einem Dreihalskolben, in dem 9,3 g  
(0,15 Mol) Dimethylsulfid in etwa  
150 ml Äther gelöst sind, werden unter kräftigem  
Rühren bei -30 bis -40°C, kurz zuvor in 100 ml Äther

gelöstes, Brom (24 g = 0,3 Mol) zugetropft. Dabei fällt das Dibromid als reingelber Niederschlag aus. Wird das Brom in konzentrierter Form, ohne es vorher unter Eiskühlung in Äther gelöst zu haben, zugegeben, so erhält man einen inhomogenen Niederschlag aus Dibromid und roten Perbromanlagerungsverbindungen, die erst nach längerem Rühren in Gegenwart von überschüssigem DMS in das Dibromid übergehen. In diese DMS-Dibromidaufschlämmung werden 27,9 g (0,3 Mol) Anilin zugetropft. Der Kolbeninhalt wird in etwa 30 %-ige Kalilauge gegossen, wobei sich eine himbeerrote Ätherlösung bildet, die von der wässrigen Phase abgetrennt wird. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels verbleibt ein rotes Öl, das fraktioniert destilliert wird.

1. Fraktion 51-53°C hellgelbe Flüssigkeit 12 g  
(Anilin)
2. Fraktion 80-85°C orangefarbiges Öl, 16,8 g

Die Fraktion (2) wird mit Pentan angerieben und man erhält eine Kristallmasse, die wie die Elementaranalyse zeigt, p-Bromanilin darstellt.

Fp 62-63°C                      Ausbeute 60 %  
( C 42,0 , H 3,4 , N 8,3 , Br 46,2 %-gef. )

### Versuch 3, 8

Zweck: Reaktion von DMS-Dibromid mit  
N-Dimethylanilin

Durchführung: 9,1 g (0,15 Mol) Dimethylsulfid werden in 150 ml trockenem Chloroform gelöst

und tropfenweise unter kräftigem Rühren bei  $-30$  bis  $-40^{\circ}\text{C}$  24 g (0,3 Mol) Brom in 50 ml  $\text{CHCl}_3$ , zugesetzt. Das zum grössten Teil ausgefallene Dibromid löst sich bei Zusatz von 18,1 g (0,15 Mol) N-Dimethylanilin augenblicklich. Die klare Chloroformlösung wird mit etwa 20 %-iger Kalilauge geschüttelt, das Lösungsmittel an einem Rotationsverdampfer abgesaugt. Das als Rückstand verbleibende Öl erstarrt beim Abkühlen zu einer Kristallmasse. Nach einmaligem Umkristallisieren erhält man weisse, schuppenförmige Kristalle von p-Brom-N-Dimethylanilin.

Fp  $54-55^{\circ}\text{C}$

Ausbeute 95 % d.Th.

Analysen: Ber.(%): C 48,00 H 5,00 N 7,00 Br 40,0  
gef.(%): C 47,83 H 5,07 N 7,11 Br 39,4

### Versuch 3.2

Zweck: Umsetzung von DMS-Dibromid mit  
N-Methylanilin

Durchführung: 9,1 g (0,15 Mol) Dimethylsulfid werden bei  $-30$  bis  $-40^{\circ}\text{C}$  unter Rühren in Chloroform als Lösungsmittel mit 24 g (0,3 Mol) Brom zu dem gelben DMS-Dibromid umgesetzt. Dazu werden 16 g (0,15 Mol) N-Methylanilin zugetropft, wobei sich der gelbe Niederschlag sofort löst und eine klare, grüne Lösung ergibt. Nach zweimaligem Ausschütteln mit Kalilauge und Abziehen des Lösungsmittels wird das zurückbleibende Öl im Vakuum destilliert.

Vorlauf  $51-57^{\circ}\text{C}$  (4 g)

Hauptlauf  $75-76^{\circ}\text{C}$  farbloses, dickflüssiges  
Öl (20 g)

Die Analyse ergibt p-Brom-N-Methylanilin.

Ber. (%) : C 45,16 H 4,30 N 7,5 Br 43,0  
Gef. (%) : C 45,46 H 4,43 N 7,6 Br 42,67

### Versuch 3, 10

Zweck: Umsetzung mit o-Toluidin

Durchführung: Zu einer Lösung von 0,4 Mol DMS-Dibromid in 500 ml Äther werden bei -30 bis -40°C 42,8 g (0,4 Mol) o-Toluidin zugesetzt, die in 100 ml Äther gelöst worden sind. Die Umsetzung verläuft unter Wärmeentwicklung. Das erhaltene Reaktionsgemisch wird mit 30 %-iger Kalilauge behandelt. Man trennt die organische Phase von der wässrigen Schicht ab und trocknet sie mit KOH. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels verbleibt ein Rohöl, das fraktioniert destilliert wird.

|    |              |             |
|----|--------------|-------------|
| 1. | 45-62°C/1 mm | 22 g Anilin |
| 2. | 66-76°C      | 3,5 g       |
| 3. | 85-86°C      | 26 g        |

Die Fraktionen 3 und 2 kristallisieren beim Animpfen aus. Die Kristalle werden einmal in 60 %-igen Alkohol umkristallisiert. Fp 56-58°C Ausbeute 70 % d.Th.  
Bromanalyse: Ber. (%) 43,0 Gef. (%) 42,56

### Versuch 3, 11

Zweck: Umsetzung mit p-Toluidin in Äther

Durchführung: Zu einer Lösung von 0,2 Mol DMS-Dibromid in 300 ml Äther werden 21,5 g (0,2 Mol) p-Toluidin gegeben, das in 100 ml Äther gelöst worden ist. Die Aufarbeitung geschieht wie im Falle des o- und m-Toluidins. Die Destillation im Ölpumpenvakuum ergibt folgende Fraktionen:

1. 52-56°C (16,5 g) (p-Toluidin, erstarrt bereits im Kühler)
2. 62-72°C (2,5 g)
3. 80-81°C (20,9 g) farblose, ölige Flüssigkeit, 4-Methyl-2-bromanilin

Als Destillationsrückstand verbleibt eine zähe, rotviolette Masse.

Analyse: Ber. (%) : C 45,16 H 4,3 N 7,53 Br 43,03  
(Fr.3) Gef. (%) : C 45,46 H 4,3 N 8,02 Br 42,79

### Versuch 3, 12

Zweck: Umsetzung von Cyklohexylamin mit DMS-Dibromid

Durchführung: Zu 0,2 Mol DMS-Dibromid in 200 ml Chloroform oder Methylenchlorid fügt man bei -30°C unter Rühren die doppelt äquivalente Menge (40 g) Cyklohexylamin zu, um das bei der Umsetzung zu erwartende Halogen zu binden. Dabei bildet sich ein weisser Niederschlag, der von der gelben Reaktionslösung nach Auftauen auf Zimmertemperatur abfiltriert wird. Er besteht hauptsächlich aus Cyklohexylaminhydroxid, was eine anschliessende Behandlung mit etwa 20 %

iger Kalilauge und eine darauffolgende Destillation zeigt. Die gelbe Lösung liefert beim Abziehen des Lösungsmittels an einem Rotationsverdampfer einen gelbstichigen, festen Rückstand (1). Dieser wird beim wiederholten Auslaugen mit Benzol reinweiss. Der Benzolabdampfückstand enthält nur 1 bis 2 ml einer gelbbraunen, nach Cyklohexylamin riechenden Flüssigkeit.

Zur weiteren Reinigung von (1) wird dieser in Chloroform gelöst, von einem stets schwerlöslichen Anteil filtriert und mit Benzol gefällt.

Fp von (1)  $134-136^{\circ}\text{C}$  unter Zersetzung, löslich in  $\text{H}_2\text{O}$ , Alkohol,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , - unlöslich in Benzol,  $\text{CCl}_4$ , Pentan, Äther.

Bei trockenem Erhitzen entweicht eine übelriechende, leicht flüchtige Flüssigkeit, die als Dimethylsulfid identifiziert worden ist. Die Brombestimmung liefert mit oder ohne  $\text{Na}_2\text{O}_2$ -Aufschluss den selben Wert.

|           |                                 |                                 |
|-----------|---------------------------------|---------------------------------|
| Analysen: | $\text{Br}_{\text{ber}}$ 33,0 % | $\text{Br}_{\text{gef}}$ 37,6 % |
|           | $\text{S}_{\text{ber}}$ 13,3 %  | $\text{S}_{\text{gef}}$ 7,6 %   |

Das H-NMR-Spektrum zeigt ein scharfes Protonensignal bei-4,2 ppm (Standard TMS) und das Cyklohexylaminmultiplett als verschmierten Signalhaufen. Das Flächenverhältnis Methyl: Cyklohexylamin verhält sich wie 1:2,8.

Fp Cyklohexylaminhydrobromid  $198-200^{\circ}\text{C}$ , löslich in  $\text{H}_2\text{O}$ , Alkohol, umkristallisierbar aus Chloroform oder  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , - unlöslich in Benzol,  $\text{CCl}_4$ , Pentan, Äther.

### Versuch 3, 13

Zweck: Umsetzung von DMS-Dibromid mit Piperidin

Durchführung: Zu 0,3 Mol DMS-Dibromid in 200 ml Chloroform (oder Methylenchlorid) werden bei etwa  $-30^{\circ}\text{C}$  25,5 g (0,3 Mol) Piperidin unter Rühren zugeotropft. Dabei löst sich der Niederschlag auf. Die klare, gelbe Lösung wird am Rotationsverdampfer eingengt und der feste Rückstand zur Reinigung öfters mit Benzol ausgelaugt. Dabei wird er reinweiss, seine  $\text{CHCl}_3$ -Lösung ist aber stets stark gelb gefärbt. Diese Kristallmasse enthält Schwefel in gebundener Form, und bereits nach dem Lösen in  $\text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{AgNO}_3$  fällbares Halogen. Eine Trennung von Piperidinhydrobromid und dem sich wahrscheinlich gebildeten Piperidyldimethylsulfoniumbromid ist auch durch fraktionierte Kristallisation (mit Chloroform-Benzolmischungen) nicht möglich. Beim Chromatographieren an einer Kieselgelsäule erhält man im Eluat nur mehr Zersetzungsprodukte, die keinen Schwefel enthalten. Beim trockenen Erhitzen bildet sich neben anderen Zersetzungsprodukten DMS. Das Kernresonanzspektrum zeigt ein scharfes Protonensignal bei  $-3,5$  ppm mit einem Flächenverhältnis wie 3:14,5 (Standard TMS).

Äther und Pentan sind als Lösungsmittel für die Reaktion ebenfalls brauchbar, in ihnen löst sich die Kristallmasse aber nicht.

### Versuch 3, 14

Zweck: Umsetzung von DMS-Dibromid mit Triphenylphosphin

Durchführung: Zu einer Lösung von 0,15 Mol DMS-Dibromid

in etwa 200 ml  $\text{CHCl}_3$  wird eine Lösung von 39,8 g (0,15 Mol)  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$  in 100 ml  $\text{CHCl}_3$  zugetropft. Dabei steigt die Temperatur an. Der ursprünglich gelbe Kolbeninhalt hellt sich dabei auf. Der weissgelbe Niederschlag wird vom Lösungsmittel abfiltriert. Er zeigt an der Luft eine starke  $\text{HBr}$ -Entwicklung, wird feucht und verfärbt sich etwas. Bei dessen Behandlung mit verdünnter Natronlauge erhält man Triphenylphosphinoxid.

Fp  $154-156^\circ\text{C}$ , Prismen aus  $\text{H}_2\text{O}$ /Methanol (1:4)

Der Mischschmelzpunkt mit  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$  zeigt keine Schmelzpunkterniedrigung. Ausbeute 80 % d.Th.

#### 4) Chlorierung von Phenol

-----

##### Versuch 4, 1

Zweck: Chlorierung von Phenol durch  $\text{DAS-Dichlorid}$

Durchführung: In eine Lösung von 32 g (0,35 Mol) Diäthylsulfid in 300 ml Pentan werden unter Rühren bei  $-30^\circ\text{C}$  27 g (0,7 Mol) Chlor aus der Bombe eingeleitet. Das Dichlorid fällt dabei als weisser Niederschlag aus, der bei Zugabe von 34 g (0,35 Mol) Phenol augenblicklich unter kräftiger  $\text{HCl}$ -Entwicklung verschwindet. Nach kurzer Zeit scheidet sich ein hellgelbes Öl ab, welches nach Abziehen des Pentans fraktioniert destilliert wird.

Hauptfraktion  $63-65^\circ\text{C}$  (1 mm) 23,5 g = 60 % d.Th.

Analyse:  $\text{Cl}_{\text{ber.}}$  27,34 %

$\text{Cl}_{\text{gef.}}$  26,2 %

#### D. Zusammenfassung

=====

Nach den in den letzten Jahren in unserem Arbeitskreis entwickelten Vorstellungen sind Verzweigungen in Schwefelketten unter gewöhnlichen Bedingungen unbeständig. Es ist geplant, solche Verzweigungen in Schwefelketten bei sehr tiefer Temperatur herzustellen, und so die entwickelte Hypothese experimentell nachzuprüfen. Als Vorbereitung für solche Versuche sollte im Rahmen vorliegender Arbeit geprüft werden, ob ein Schwefelatom, das nicht mit weiteren Schwefelatomen verbunden ist, sondern als Brücke zwischen zwei Kohlenstoffatomen fungiert, noch eine weitere Bindung an ein zusätzliches Schwefelatom eingehen kann. Nach unseren Vorstellungen sollten solche formal den Sulfoxiden entsprechende "Thiosulfoxide",  $R-\overset{\underset{\text{S}}{\parallel}}{\text{S}}-R$ , nicht beständig sein. Sol-

che "Verzweigungen" setzen offensichtlich voraus, dass das Brückenschwefelatom mit zwei stark elektro-negativen Liganden verbunden ist, wie etwa in Thio-schwefligsäureestern oder im  $F-\overset{\underset{\text{S}}{\parallel}}{\text{S}}-F$ .

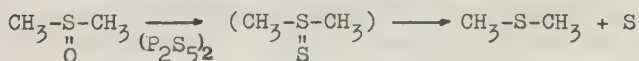
"  
S

Die Experimente haben gezeigt, dass diese Arbeits-hypothese offensichtlich richtig ist. Wenn über-haupt möglich, dann ist es sicher sehr schwierig, exakt zu beweisen, dass eine Verbindungsklasse "nicht existenzfähig" ist. Unter den von uns gewählten Be-dingungen konnten die formal vorstellbaren "Thiosulf-oxide" in keinem Fall gefasst werden. Sie werden in den folgenden schematischen Formulierungen als un-beständige Zwischenprodukte angeführt. Ihr interme-

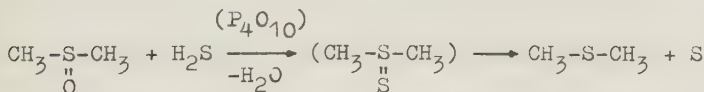
diäres Auftreten kann die Bildung der gefundenen Endprodukte leicht erklären. Es muss aber betont werden, dass sie in den meisten Fällen zur Deutung des Reaktionsablaufes nicht unbedingt erforderlich sind.

Prinzipiell werden folgende Wege eingeschlagen:

1. Die Umsetzung von Dimethylsulfoxid mit Phosphorpentasulfid führte in verschiedenen Reaktionsmedien praktisch quantitativ zu Dimethylsulfid und Gemischen von Phosphorsulfiden und Phosphoroxiden neben elementarem Schwefel:



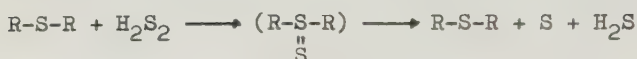
2. Auch unter milden Bedingungen reagiert Dimethylsulfoxid in Gegenwart von Phosphorpentoxid mit Schwefelwasserstoff unter Bildung von Dimethylsulfid und Schwefel:



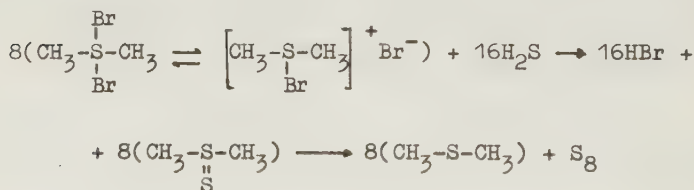
Gegenüber Thiophenolen und Mercaptanen wirkt Dimethylsulfoxid, wie bereits bekannt, ebenfalls als Oxydationsmittel unter Bildung der entsprechenden Disulfide, ohne dass wir dabei die intermediär eventuell zu erwartenden Produkte mit Verzweigungen am Schwefelatom nachweisen konnten.

3. Besonders interessant ist die "katalytische Zersetzung" von Disulfan durch Diäthylsulfid. Die

Verwendung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  an Stelle von  $\text{H}_2\text{S}_2$  führt in diesem Fall zur Bildung des Sulfoxids. Der relativ schwach "thiophile" Thioäther (aber erheblich stärker als sein Sauerstoffanalogon Diäthyläther) zersetzt Disulfan in Schwefel und Schwefelwasserstoff. In diesem Fall muss wohl sicher das intermediäre Auftreten einer Verzweigung am Brückenschwefelatom angenommen werden:



4. Auch die Umsetzung des Dimethylsulfidibromids (das mit Wasser Dimethylsulfoxid liefert) mit Schwefelwasserstoff führte zu Dimethylsulfid und elementarem Schwefel neben der entsprechenden Menge Bromwasserstoff:



Gegenüber Thiophenol und Mercaptanen wirkt das Dibromid als Oxydationsmittel. Die Bildung der entsprechenden Disulfide neben Bromwasserstoff und Dimethylsulfid kann wieder unter Annahme einer intermediären Verzweigung und nachfolgenden Zerfall der unbeständigen Zwischenverbindungen gedeutet werden.

Ausserhalb der eigentlichen Zielsetzung vorliegender Arbeit wurde kurz auch die bromierende Wirkung

des Dimethylsulfiddibromids gegenüber Phenol und Bromphenolen, sowie einigen Aminen untersucht. Dabei zeigte sich, dass die aromatischen Verbindungen leicht im Kern bromiert werden, was durch einen primären Angriff des Sauerstoffs oder Stickstoffs am Sulfoniumschwefel gedeutet werden kann. Vorversuche mit Cyklohexylamin und Piperidin machen diese Deutung wahrscheinlich.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Ergebnisse vorliegender Untersuchung dafür sprechen, dass Verzweigungen an formal negativ geladenen Schwefelatomen nicht stabil sind.

E. Literaturverzeichnis

=====

- 1) F. Feher, Z. Elektrochemie 47, 844 (1941)
- 2) M.J.J.B. Deuss, R 28, 137 (1909)
- 3) H. Lecher Chem. Ber. 48, 1425 (1925)
- 4) J.J. Blanksma, Rec. Trav. chim. 20, 121 (1901)
- 5) R. Holmgreen, Lieb. Ann. 359, 81 (1908)
- 6) J. Vodenow, Chem. Ber. 61, 1767 (1928)
- 7) F. Feher, W. Laue, Z. Naturforschung 8b, 687 (1953)
- 8) L. Pauling, The Natur of Chemical Bond, 2. Aufl.  
Ithaca, New York 1948, S. 53
- 9) J. E. Thompson, M. W. Dietrich JACS 86, 3891 (1964)
- 10) W. Ried, J. Valentin, Angew. 77, 735 (1965)
- 11) F. Seel, Chem. Ber. 97, 1369 (1964)
- 12) R. L. Kuckowsky, JACS 85, 3617 (1964) und  
JACS 86, 3617 (1964)
- 13) F. Seel, Chimia (Aarau) 17, 355 (1964)
- 14) M. Schmidt, Österr. Chemikerztg. 64, 236 (1963)
- 15) L. Pauling, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S. 35, 495 (1949)
- 16) F. Feher, Z. Anorg. Allg. Chem. 295, 262 (1958)
- 17) L. Pauling, "Die Natur der Chemischen Bindung",  
Verlag Chemie, Weinheim 1962, S. 132
- 18) G. M. Phillips, J.S. Hunter, J. Chem. Soc. (London)  
1945, 146 (1945)
- 19) H. Kriegsmann, A. Simon, Z. Phys. Chem. (Leipzig)  
204, 369 (1955)
- 20) E. S. Waight, J. Chem. Soc. (London) 1952, 2440 (1952)
- 21) G. N. Schrauzer, Angew. 76, 345 (1964)
- 22) D. S. Tarbell, C. Weaver, J.A.C.S. 63, 2939 (1941)
- 23) M. Schmidt, Th. Sand, Chem. Ber. 97, 282 (1964)
- 24) O. Hinsberg. Chem. Ber. 41, 2836 (1908)

- 25) K. M. Meyer, Trans. Faraday Soc. 32, 148 (1936)
- 26) M. Schmidt und Mitarb., noch unveröffentlicht
- 27) H. Cahours, Lieb. Ann. 135, 354 (1865)
- 28) G. Patein, Bull. Soc. chim. France (2) 50,  
202 (1868)
- 29) A. Hantzsch, H. Hilbert, Chem. Ber. 40, 1514 (1907)
- 30) K. A. Jensen, Z. Anorg. Chem. 250, 245 (1943)
- 31) H. Böhme, E. Boll, Z. Anorg. Allg. Chem. 290,  
17 (1957)
- 32) C. Reid, R. S. Mulliken, J.A.C.S. 76, 3869 (1957)
- 33) K. Hartley, H. A. Shinner, Chem. Zbl. 1951, I 695
- 34) H. Meerwein, F.K. Zenner, R. Gipps, Lieb. Ann.  
688, 67 (1965)
- 35) F. Klages, H. Meuresch, Chem. Ber. 85, 863 (1952),  
Ang. Chem. 290, 17 (1957)
- 36) H. Böhme, E. Boll, Chem. Ber. 90, 2013 (1957)
- 37) L. Horner, H. Ödinger, Lieb. Ann. 627, 142 (1959)
- 38) C. N. Yiannios, J. V. Karabinos, J. Org. Chem. 28,  
3246 (1963)
- 39) T. J. Wallace, Chem. and Ind. 1964, 501 (1964)
- 40) N. Kornblum, J.A.C.S. 81, 4131 (1959)
- 41) S. Searles, J.A.C.S. 23, 2028 (1958)
- 42) S. K. Ray, R. A. Shaw, B. C. Smith, Nature 196,  
372 (1962)
- 43) G. Wittig, Lieb. Ann. 577, 39 (1952)
- 44) H. Potratz, J.A.C.S. 73, 1965 (1951)
- 45) E. Ferrario, Bl. Soc. chim. (4) 7, 518 (1910)
- 46) H. Hübner, Chem. Ber. 6, 171 (1875)
- 47) W. Körner, Lieb. Ann. 137, 200 (1866)
- 48) E. Wroblewsky, Lieb. Ann. 168, 153 (1873)
- 49) E. A. Grete, Lieb. Ann. 177, 248 (1875)
- 50) R. H. C. Neville, Chem. Ber. 13, 969 (1880)
- 51) B. Wurzschnitt, Chemiker Ztg. 74, 356 (1950)
- 52) F. Feher, M. Baudler, Z. Anorg. Chem. 253, 170 (1947)
- 53) A. Hand, Lieb. Ann. 234, 138 (1886)

## Lebenslauf

Horst Siegel

geboren am 4.3.1939 in Nieder-Ullersdorf, Kreis Grulich,

Vater: Franz Siegel, Gendarmerie-Beamter,

Mutter: Anna Siegel, geb. Hanslitschek.

1946-1949: Besuch der Volksschule in Leissling,  
Kreis Weissenfels,

1949-1950: Besuch der Volksschule in Graz,

1950-1958: Besuch des humanistischen Gymnasiums in Graz,

Juni 1958: Reifeprüfung am Akademischen Gymnasium  
in Graz,

ab Wintersemester 1958/59 Chemiestudium an der Universität Graz bis einschliesslich Wintersemester 1962/63,  
Februar 1963: Dissertationsreifeprüfung (Diplomchemiker-Hauptprüfung) dortselbst,

ab Sommersemester 1963 Studium an der Universität Marburg/Lahn,

ab Wintersemester 1963/64 Durchführung der Diplomarbeit unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. M. Schmidt am Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg, anschliessend Anfertigung der Dissertation daselbst.







